



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

PÄIVI KAUKO  
HIILINANOPUTKET ELEKTRONIIKASSA

Diplomityö

Tarkastaja: professori Pekka Ruuskanen  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Talouden- ja rakentamisen tiedekuntaneu-  
voston kokouksessa 9. joulukuuta 2015

## TIIVISTELMÄ

**PÄIVI KAUKO:** Hiilinanoputket elektroniikassa

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 62 sivua

Joulukuu 2015

Sähkötekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Elektroniikan materiaalit

Tarkastaja: professori Pekka Ruuskanen

**Avainsanat:** hiilinanoputki, energianlouhinta, nanomateriaalit, elektroniikka

Energian käyttö elektroniikassa elää murroskautta; samaan aikaan energian kokonais-tarve kasvaa ja kulutus yhtä laiteyksikköä kohti laskee. Pienemmän virrantarpeen voi kattaa hajautetulla ja paikallisella energian tuotannolla ottamalla talteen ympäristön hukkalämpöä tai ylimääräistä kineettistä energiaa. Tällainen energiantuotannon malli edesauttaa myös lämpötalouden ja värinän hallintaa, joka on elektroniikkalaitteen suunnittelussa kohtuullisen suuressa osassa. Funktionaaliset nanomateriaalit edustavat yhtä mahdollista suuntaa, jota tutkimalla voidaan päästä kokonaisenergian kannalta parhaaseen mahdolliseen lopputulokseen.

Tässä työssä käsitellään hiilinanoputken soveltuvuutta energianlouhinnan funktionaaliseksi materiaaliksi elektroniikan sovelluksissa. Hiilinanoputken rakenne, ominaisuudet, valmistustekniikat ja hyödyntäminen elektroniikan alalla käydään läpi. Hiilinanoputken käyttäytymistä polymeerikomposiitissa käsitellään lyhyesti, samoin kuin hiilinanoputki-polymeeri – komposiitin valmistaminen kiinteän olomuodon menetelmällä. Lopuksi luodaan katsaus tulevaisuuden mahdollisuuksiin.

## ABSTRACT

**PÄIVI KAUKO:** Carbon Nanotubes in Electronics  
Tampere University of Technology  
Master of Science Thesis, 62 pages  
December 2015  
Master's Degree Program in Electrical Engineering  
Major: Materials of Electronics  
Examiner: Professor Pekka Ruuskanen

Keywords: carbon nanotube, energy harvesting, nanomaterials, electronics

Power consumption is at the turning point; at the moment the demand of electrical power increases around the world even as the power usage of single devices decreases. With lower current needs of new devices it is entirely possible to cover the power supply with excess heat and kinetic energy from the local environment. Energy harvesting also helps with the heat and vibration management, which are the main concerns in electronic industry. One path towards more sensible overall device energy management is with functional nanomaterials.

In this thesis carbon nanotubes are investigated as a new type of energy harvesting material for electronic devices. The structure, properties, production methods and current applications are explained. Behavior of carbon nanotubes in polymer composite is discussed briefly as well as the process of producing carbon nanotube-polymer –composite with solid state methods. Finally a glance to the future is made.

## ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö on kirjoitettu Tampereen teknillisen yliopiston Porin yksikössä 2015. Työtä varten on tehty esitutkimus kirjoittajan erikoistytön yhteydessä Porissa 2014, jonka perusteella kirjallisuustyön muoto muodostui.

Kiitokset läheisille, tiedätte keitä olette.

Espoossa, 25.11.2015

Päivi Kauko



## SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	HIILEN NANORAKENTEET .....	2
2.1	Kiderakenne ja kemiallinen sidos .....	4
2.2	Erilaiset molekyylirakenteet .....	5
3.	HIILINANOPUTKET .....	8
3.1	Rakenne.....	8
3.2	Valmistaminen ja menetelmät.....	11
3.3	Ominaisuudet .....	15
3.3.1	Mekaaniset ominaisuudet .....	15
3.3.2	Sähköiset ominaisuudet .....	16
3.3.3	Lämmönjohtavuus .....	21
3.4	Polymeerikomposiitit .....	23
3.4.1	Komposiitin ominaisuudet.....	28
4.	HYÖDYNTÄMINEN TÄLLÄ HETKELLÄ.....	34
4.1	Elektroniikan komponentit.....	34
4.1.1	Johtimet ja superkondensaattorit .....	34
4.1.2	Transistorit .....	35
4.1.3	Elektromagneettinen- ja elektrostaattinen suojaus .....	38
4.1.4	Aktuaattorit ja sensorit.....	38
4.1.5	Mikroskoopin kärki.....	41
4.2	Muut sovellukset.....	42
4.2.1	Mekaaninen vahvistaminen .....	43
4.2.2	Katalyytti .....	44
4.2.3	Polttokennot ja energian varastointi .....	44
4.2.4	Termosähköinen energianlouhinta.....	45
5.	TULEVAISUUDEN NÄKYMÄT .....	49
	LÄHTEET.....	55

## KUVALUETTELO

<i>Kuva 1. Hiilen molekyyli­muotoja: a) timantti, b) grafiitti, c) Lonsdaliitti, d) c60 pallohiili, e) c540 pallohiili, f) c70 pallohiili, g) amorfinen hiili ja h) yksiseinäinen hiilinanoputki (Chemical elements: Carbon).</i>	2
<i>Kuva 2. Vasemmalla C60 fulleriinin kolmiulotteinen atomimallimalli (Mensa), oikealla kaavakuvia eri fulleriinityypeistä (Fullerenes).</i>	5
<i>Kuva 3. Yksi (a) ja moniseinäinen (b) nanoputki mittakaavassa (Reilly 2007).</i>	6
<i>Kuva 4. Hiilinanonupun konfiguraatiot eri potentiaalienergiatasoilla (Carbon nanobud).</i>	7
<i>Kuva 5. Hiilinanoputken kiraalisuusvektori: grafeenilevyn "rullaussuunta" (Structures of carbon nanotubes).</i>	9
<i>Kuva 6. Hiilinanoputkien tyypit: a) nojatuoli, b) siksak ja c) kiraalinen (Wilson 2010).</i>	10
<i>Kuva 7. Tyypillinen moniseinäinen hiilinanoputki, jolla on suljettu pää. Viisikulmaisen hiilirenkaan paikka on merkitty nuolella (Harris 2004).</i>	11
<i>Kuva 8. TEM-kuva nanoputkinäytteestä jossa on mukana nokea (a) ja suurennos yksittäisten nanoputkien kohdalta (b) (Harris 2004).</i>	12
<i>Kuva 9. Katalyytin toiminta hiilinanoputken kasvatuksessa, a) avoimen kärjen ja b) suljetun kärjen metodi (Kumar 2011).</i>	14
<i>Kuva 10. Kiinteän aineen energiatasot (Molecular expressions).</i>	17
<i>Kuva 11. Satunnaisesti asettuneita hiilinanoputkia (Whitwam, 2013).</i>	21
<i>Kuva 12. Vasemmalla hiilinanoputkinippu (muokattu Helping Carbon Nanotubes 2007) ja oikealla suunnattuja hiilinanoputkinippuja (muokattu Terrones &amp; Terrones 2003).</i>	24
<i>Kuva 13. Polymeerin kiinnittyminen hiilinanoputken pintaan: a) <math>\pi</math>-<math>\pi</math> sidosten vuorovaikutus, b) kovalentti sidos ja c) kääriytyminen (Ghoushary &amp; Gupta 2011).</i>	26
<i>Kuva 14. Kuulamylllyn toimintaperiaate; liikevoiman energian kohdistuminen reagoiviin aineisiin (Cao).</i>	28
<i>Kuva 15. Pääasialliset komposiittityypit: laminaari- ja matriisikomposiitti (Eastman).</i>	29
<i>Kuva 16. Vasemmalla johtavien polkujen muodostuminen komposiitissa (Specialty composites), oikealla esimerkki perkolaatiokäyrästä: resistanssin</i>	

<i>suhde hiilinanoputkipitoisuuteen. Perkolaatiopiste on ilmaistu kuvaajassa katkoviivalla. (Shang et al 2015).</i>	30
<i>Kuva 17. Yllä esimerkki polymeerin ketjurakenteesta (Polymer structure), alla polymeerin ja hiilinanoputken vuorovaikutustapoja (Huyen 2011).</i>	31
<i>Kuva 18. Periaatekuva (Hoffner 2012) ja yksityiskohta (Anthony 2013) hiilinanoputkitransistorista, jossa metallijohdinten väliin on asetettu yksittäisiä hiilinanoputkia.</i>	36
<i>Kuva 19. Taipuisa ohutkalvotransistori (Sun et al 2011).</i>	37
<i>Kuva 20. Esimerkki hiilinanoputkiaktuaattorista. Järjeatyksessä vasemmalta: ionimigraatio varauksen mukaan, havaittu taipuma mittakaavaassa ja syntyvä taajuusvaste (Nanoletters 2011).</i>	39
<i>Kuva 21. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva hiilinanoputkesta istutettuna mikroskoopin varren kärjeksi (Nanoscience).</i>	42
<i>Kuva 22. Havainnekuva Seebeckin ilmiöstä. Vasemmalla termoelementti tuottaa virtaa ja oikealla termoelementtiä käytetään lämmön tuottamiseen (Cuenat 2015).</i>	46
<i>Kuva 23. Termosähköinen elementti eli generaattori (Scansen 2011).</i>	47
<i>Kuva 24. Esimerkkejä olemassaolevasta puettavasta elektroniikasta (ylhäältä vasemmalta: Mootee 2013, Google Glasse, Natalina, ChrisKnight, Hövding ja Pervaiz 2015)</i>	51
<i>Kuva 25. Hiilipohjaiseen elektroniikkaan liittyviä konsepteja. Vasemmalla lämmönhallinnan tehostaminen hiilinanoputkikerroksilla monikerroksissa piirilevyissä (Thermal Management); oikealla hiilinanoputki-grafeeni –rakenne (Dimitrakakis et al 2009), joka mahdollistaa kolmiulotteisten komponenttien rakentamisen nanokoossa.</i>	53
<i>Kuva 26. Yllä havainnekuva erilaisista luonnollisista hiilinanoputkiliitoksista: a) T-liitos, b) X-liitos ja c) Y-liitos (Scarcelli et al 2012). Alla kasvatetun X-liitoksen (b) ja ristiin aseteltujen hiilinanoputkien (a) ero (Terronen &amp; Terrones 2003).</i>	53

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

$2^s, 2^{px}, 2^{py}, 2^{pz}$	Kiinteän aineen energiatasoja
C, C <sub>60</sub>	Alkuaine hiili, hiilen isotooppi
T(n,m)	Hiilinanoputken kiraalisuusvektori
n, m	Grafeenin yksikkövektori
CVD	Kemiallinen höyrystä tiivistys, yksi hiilinanoputken valmistusmenetelmistä
HDPE	Korkean tiheyden polyetyleni
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Kemiallinen kaava, asetyleeni
FET	Kanavatransistori (field effect transistor)
E <sub>g</sub>	Energiarako, energiaraon suuruus
EMI	Elektromagneettinen häiriökenttä
ESD	Elektrostaattinen häiriön poisto
LED	Valodiodi
ITO	Indiumtitaanioksidi
UV	Ultravioletti(säteily)
IR	Infrapuna(säteily)
DNA	Deoksiribonukleiinihappo, molekyyli joka sisältää elion geneettisen materiaalin eli perimän
w %	Massaprosentti
NASA	Yhdysvaltain ilmailu ja -avaruushallinto
HIV	Limakalvokontaktissa välittyvä sairaus
RFID	Radiotaajuinen etätunnistus
VTT	Teknologian tutkimuskeskus Oy
$d$	Halkaisija
$a_{c-c}$	Hiili-hiili –sidoksen pituus
$\theta$	Kiraalisuusvektorin kulma
R	Resistanssi
$\hbar$	Diracin vakio
$\omega$	Värihtelytaajuus
h	Plancin vakio
$\nu$	fotonin taajuus
V	Jännite
$\alpha$	Seebeckin vakio
$\delta T$	Lämpötilaero
T	Lämpötila

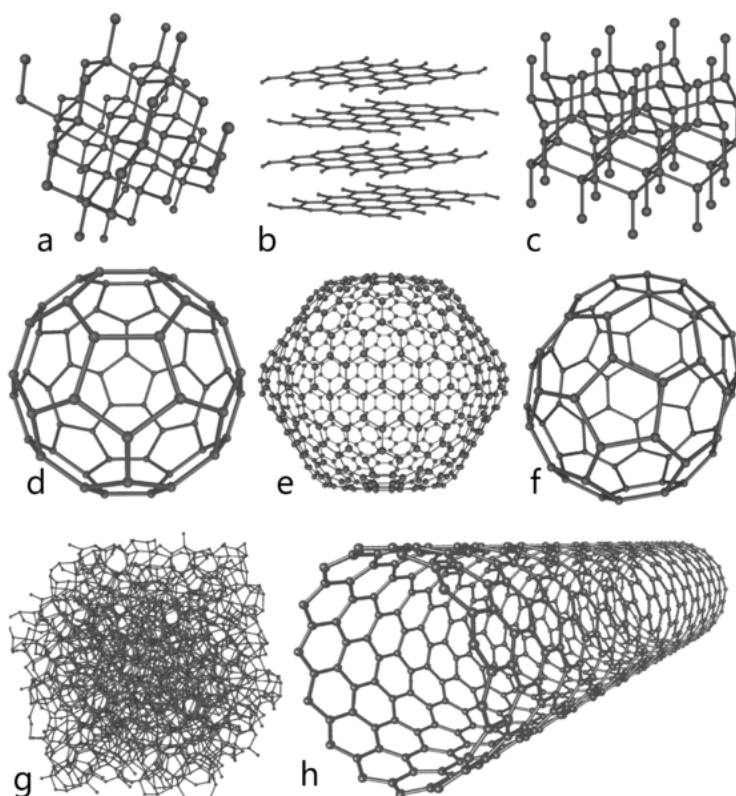
# 1. JOHDANTO

Hiilinanoputki on ehkä tutkituin hiilen nanomateriaaleista. Se on herättänyt valtaisesti mielenkiintoa niin akateemisessa kuin kaupallisessakin mielessä, jopa enemmän kuin aiemmin löydetty fulleriini. Hiilinanoputkia käyttäviä sovelluksia on olemassa monella alalla; niiden ominaisuuksia hyödynnetään niin mekaaniseen vahvistamiseen kuin parempaan sähkönjohtavuuteen. Hiilinanoputkella onkin monenlaisia mielenkiintoisia ominaisuuksia, jotka kumpuavat sen ainutlaatuisesta rakenteesta. Kuvaannollisesti se on kuin grafeenilevystä rullattu putkilo joka on pienempi kuin elävä solu ja jonka mittasuhteet ovat nanometriluokkaa. Näin pieniä rakenteita joiden realistiseen tarkasteluun tarvitaan välillä kvanttifysiikkaa, on hyvin vaikeaa visualisoida ja tarkastella aisteilla jotka ovat kehittyneet havainnoimaan makromaailmaa. Tieteellisen tutkimuksen perinteet kuitenkin tuovat käsittämättömän lähemmäs käsitettävää, aina yksi tutkimus ja tarkastelu kerrallaan. Seuraava uusi ja hieno hiilen nanorakenne josta kaikki ovat innoissaan on löydetty yllättäen Suomessa. Nanonuppu näyttää omaavan sisäänrakennetun ratkaisun moneen sellaiseen ongelmaan, joita hiilinanoputkien käsittelemisessä ja hyödyntämiseen pyrkimisessä on tullut ilmi. Juuri tästä syystä perustutkimus on tarpeellista, sillä vaikka se välillä näyttää synnyttävän enemmän kysymyksiä kuin vastauksia, ilman uudenlaisia kysymyksiä ei synny uusia keksintöjä.

Tässä työssä esitellään hiilinanoputken rakennetta, ominaisuuksia ja sovelluksia, joita on tällä hetkellä käytössä tai vasta suunnitteilla. Muita hiilen nanomateriaaleja esitetään lyhyesti. Hiilinanoputkien valmistustekniikkaa ja syntetisoimista käydään läpi. Polymeerikomposiittien teoriaa käsitellään lyhyesti, samoin kuin valmistustekniikan taustalla olevia fysikaalisia ilmiöitä. Lisäksi joitain prosesseja, jotka liittyvät läheisesti materiaalien käsittelyyn ja komposiitin valmistukseen esitellään. Joitakin sovelluksia ja komponentteja, joissa hiilinanoputkia käytetään, esitellään lyhyesti. Lopuksi luodaan katsaus mahdollisiin lähitulevaisuuden sovelluksiin, jotka liittyvät hiilen nanomateriaaleihin.

## 2. HIILEN NANORAKENTEET

Hiili on materiaali, jolla on useita molekyyliumuotoja, joista joitakin on esitetty kuvassa 1. Pääasialliset molekyyliarakenteet ovat timantti, grafiitti, amorfinen hiili ja fullereeni; kuitenkin useita muita rakenteita on myös löydetty ja vielä useampia on laskettu mahdollisesti esiintyvän ääriolosuhteissa. Hiilen mielenkiintoisuus materiaalina perustuu juuri tälle laajalle rakenteelliselle vaihtelulle, joka saman alkuaineen sisällä on. Mikro-tason rakenteen vaihtelu tuo mukanaan myös muuttuvat ominaisuudet ja toisaalta kun liikutaan saman alkuaineen vaihtelun alueella, voidaan rakenteita jossain määrin palauttaa aina stabiilimpaan muotoon, jolloin voidaan mahdollisesti saada aikaan dynaamisesti ympäristöönsä reagoivaa materiaalia. (Falcao & Wudl 2007)



**Kuva 1.** Hiilen molekyyliumuotoja: a) timantti, b) grafiitti, c) Lonsdaliitti, d) c60 pallohiili, e) c540 pallohiili, f) c70 pallohiili, g) amorfinen hiili ja h) yksiseinäinen hiilinanoputki (Chemical elements: Carbon).

Nanomateriaalien merkitys tekniikassa on viime vuosina noussut eksponentiaalisesti ja niistä toivotaan ratkaisuja useisiin tulevaisuuden teknisiin sovelluksiin, joihin ole vielä löytynyt teknistä ja taloudellista toteutusmahdollisuutta. Vaikka kiivas keskustelu nanomateriaalien eduista, haitoista ja mahdollisuuksista onkin muuttunut äänekkääksi vasta viime vuosina, on ihminen käyttänyt nanomateriaaleja hyväkseen jo tuhansia vuosia. Viitteitä on löydetty muun muassa siitä, että neljännellä vuosisadalla ennen ajanlaskumme alkua Roomalaiset lasinpuhaltajat käyttivät nanokokoisia metallipartikkeleita lasimassan värjäämiseen (Poole & Owens 2003). Myös esimerkiksi savenvalajat käyttivät rutiininomaisesti nanomateriaaleja työssään, sillä savi ja sen sivuaineet on itsessään yksi luonnossa esiintyvistä nanokokoluokan mineraalirakenteista. Toinen luonnossa normaalisti esiintyvä nanopartikkeli on fulleriini eli pallohiili, yksi hiilen nanokokoisista olomuodoista.

Hiilen nanorakenteet on mielenkiintoinen ryhmä materiaaleja. Siihen sisältyy suomalaisille teknologiayrityksillekin tärkeitä materiaaleja, kuten hiilikuitu, hiilimusta ja hiilinanoputki. Kahta ensimmäistä käytetään urheiluvälineissä ja auton renkaissa, jälkimmäistä esimerkiksi aurinkopaneeleissa ja luultavasti pian myös kuluttajaelektronikassa. Mielenkiintoisen yksilön jopa oman ryhmänsä sisällä hiilinanoputkista tekee niiden ominaisuuksien yllättävyys ja laaja kirjo, sekä kiehtovat käyttömahdollisuudet, joissa vain mielikuvitus ja nykyinen valmistustekniikka ovat rajana.

Nanomateriaalit ovat mielenkiintoinen aihe, mutta niin on nanomateriaalin määritelmäkin, siitä ei nimittäin olla tiedepiireissä täysin yksimielisiä. Normaalikiteisissä materiaaleissa on totuttu, että fysikaaliset ilmiöt toimivat tiettyjen sääntöjen mukaan, on sitten kyseessä mekaniikka, sähkömagnetismi tai optiikka. Tutut ominaisuudet kuten tiheys, elastisuus tai resistiivisyys ja niiden käyttäytyminen on seurausta materiaalien ominaisuuksien keskiarvoistumisesta. Kun tuttuja materiaaleja tarkastellaan nanokokoisina, niiden ominaisuudet saattavat hyvinkin olla jotain aivan muuta kuin mihin on totuttu, koska keskiarvoistumista ei välttämättä tapahdu. (Poole & Owens 2003) Kiinteiden materiaalien ominaisuudet muuttuvat hyvinkin voimakkaasti, kun niiden kidekoko pienee makrokiteisestä mikrokiteiseksi, saati sitten atomikokoon. Kokoluokat noudattelevat suunnilleen seuraavaa: makrokokoluokasta puhutaan, kun kidekoko on  $> 100 \text{ um}$ , mikrokokoista on  $1\text{-}100\text{um}$ , nanokokoa yleisesti ottaen  $1\text{-}100 \text{ nm}$  ja atomitasolla liikutaan, kun tarkasteltava objekti on kokoluokkaa  $0.1 \text{ nm}$ . Näiden alla on vielä ydinreaktioille tyypillinen skaala, femtometriluokka  $10^{-15}\text{m}$ , mutta sillä tasolla ei ole paljoa tarvetta liikkua tämän työn puitteissa. (Poole & Owens 2003) Hyvä esimerkki kidekooltaan atomitasoa olevasta materiaalista on hiilimusta, jota käytetään esimerkiksi auton renkaissa. Se on kemiallisesti hyvin reaktiivinen pienen raekoon takia, mutta myös mukavan stabiili ollessaan yhdisteenä jonkin toisen materiaalin kanssa.

## 2.1 Kiderakenne ja kemiallinen sidos

Suurin osa nanomateriaaleista on kiinteitä aineita, mistä syystä materiaalin ominaisuuksia ja käyttäytymistä ymmärtääkseen täytyy tuntea kiinteän aineen kiderakenne. Kiderakenne muodostuu yksikkökiteistä, joka puolestaan on pienin mahdollinen toistettavissa oleva määrä aineen atomeja tietyssä aineelle tai yhdisteelle tyypillisessä kolmiulotteisessa järjestyksessä. Useat aineen ominaisuudet voidaan johtaa taaksepäin yksikkökiteen tyypistä johtuviksi, mutta jotkin ominaisuudet, kuten reaktiivisuus tai adsorptio-energian määrä, riippuvat muista tekijöistä. (Poole & Owens 2003) Reaktiivinen pinta-ala on vahvasti sidoksissa aineen raekokoon ja pinnan rakenteeseen. Mitä pienemmäksi raekoko menee, sitä enemmän reaktiivista pinta-alaa materiaalissa on. Jos pinnan rakenne on huokoinen, on aineessa enemmän reaktiivista pinta-alaa kuin sileässä pinnassa. Aineen rakeisuus ja ilmakuplien muodostuminen ja rakenteeseen jääminen kiteytymisessä edistävät aineen huokoisuutta. Nanomateriaaleissa rakeen koko taas on hyvin pieni, mikä tekee niistä voimakkaasti reaktiivisia. (Poole & Owens 2003)

Hiiliatomilla on kuusi elektronia, joista kaksi on sisemmällä energiatasolla ( $1^s$ ) ja neljä ylemmillä energiatasoilla ( $2^s$ ,  $2^{p_x}$ ,  $2^{p_y}$  ja  $2^{p_z}$ ) yksi kullakin. Elektronijakauma on toisella energiatasolla sellainen, että p-tason elektroneiden kiertoradat ovat pyörähdyssymmetriset sekä kohtisuorassa toisiinsa nähden, kun taas s-taso on pallosymmetrinen. Näillä tiedoilla voitaisiin olettaa, että metaanimolekyyli  $\text{CH}_4$  rakentuisi keskellä olevasta hiilestä ja neljästä vedystä, jotka sijoittuisivat hiilen ympärille suoraan kulmaan toisiinsa nähden. Kuitenkin todellisuudessa metaanin neljän vedyn välillä on  $109^\circ 28'$  suuruinen kulma. Tämä johtuu hiilisidoksen hybridisaatiosta, tässä tapauksessa  $sp^3$ -hybridisaatiosta. Hiilellä esiintyy kaksi muutakin hybridisaatiota:  $sp^2$ -hybridisaatio, joka aiheuttaa  $120^\circ$  kulman sidosten välille ja esiintyy etyleenillä  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; sekä  $sp$ -hybridisaatio, joka esiintyy asetyleenillä  $\text{C}_2\text{H}_2$  ja aiheuttaa  $180^\circ$  kulman sidosten välille. (Poole & Owens 2003)

Hiilellä on kaksi pääasiallista kiinteää kiderakennetta: timantti ja grafiitti. Grafiitti on ainoa hiilen stabiili olomuoto, jopa timantti palautuu grafiitiksi tarpeeksi korkeassa lämpötilassa. Timantti koostuu tetraedrisesti sitoutuneista hiiliatomeista, joilla on neljä lähintä naapuria. Niihin vaikuttaa  $sp^3$ -hybridisaatio, eli niiden sidosten välinen kulma on  $109^\circ$ . Timantista on myös hexagoninen muoto, lonsdaliitti, joka on luonnossa vielä harvinaisempi ja ominaisuuksiltaan heikompi kuin timantti. Grafiitti rakentuu grafeenilevyistä, jotka ovat sitoutuneet päällekkäin heikoilla van der Waalsin voimilla. Grafeenilevyssä hiiliatomit muodostavat kuusikulmioita, jolloin jokaisella atomilla on kolme lähintä naapuria samassa tasossa. Niihin pätee  $sp^2$ -hybridisaatio, jolloin niiden välinen kulma on  $120^\circ$ . Grafeenilevyt järjestyvät yleensä niin, että grafiitin yksikkökopista tulee heksagonaalinen, mutta on olemassa myös rhombohedraalista grafiittia, jonka kerrokset eivät asetukaan täysin suoraan, vaan hieman limittäin. Grafiitti ja fullereeni ovat hyviä

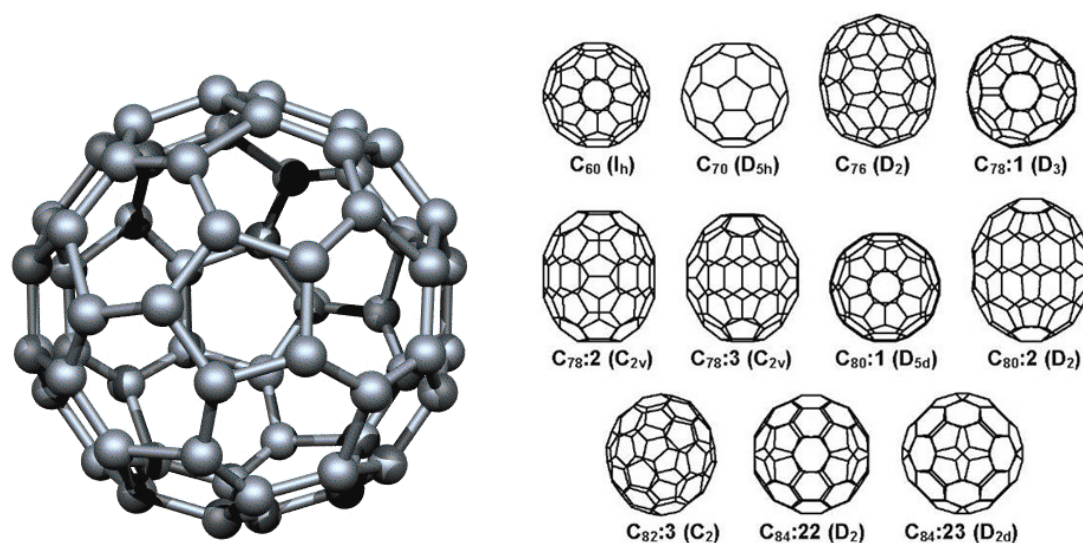


johteita, koska niiden hiiliatomilla on vain kolme elektronia sidottuna lähimpiin naapureihin, jolloin yksi jää vapaaksi toimimaan varauksenkuljettajana. (Poole & Owens 2003) (Grady 2011) Voiteluaineena grafiitti toimii, koska grafeenilevyt liukuvat helposti eroon toisistaan. Grafiitin lämmönjohtavuus on korkea kerrosta myötäillen, mutta kerrosten läpi poikittain se on varsin huono. (Falcao & Wudl 2007) (Grady 2011)

Alimman energiatilan hiiliatomit saavuttavat muodostaessaan kuusikulmaisia molekyyliarakenteita, kuten grafeenissa, mutta viisi- ja seitsenkulmio eivät myöskään ole harvinaisia. Timantin atomijärjestys on kolmiulotteinen ja siksi se muodostaa korkeasti järjestäytyneitä kiteitä. Sen sijaan materiaalit, joissa esiintyy  $sp^2$ -hybridisaatiota, muodostavat kaksikulotteisia tasoja tai kaareutuvia tasorakenteita; grafeeni koostuu tasoista, kun taas fullereeni on äärimmilleen kaareutunut taso. (Grady 2011)

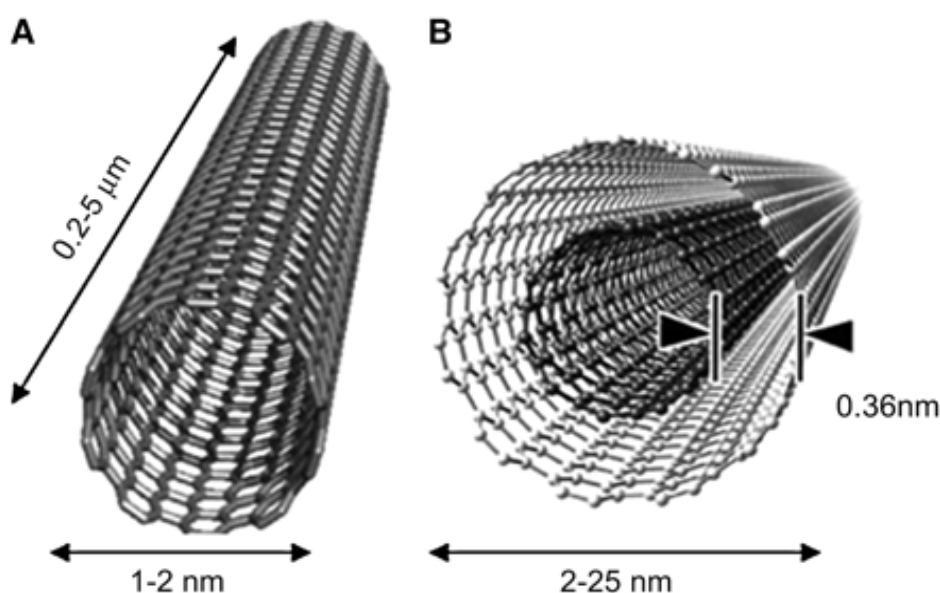
## 2.2 Erilaiset molekyyliarakenteet

Ensimmäinen löydetty hiilen nanorakenne oli *fullereeni* eli pallohiili.  $C_{60}$  molekyyli löydettiin puolivahingossa 1980-luvulla, kun amerikkalaiset tutkijat muodostivat kahden grafiittielektrodin väliin valokaaren helium-ympäristössä tutkiakseen tähtien valon vaimenemista eri aallonpituuksilla. Fullereenista esiintyy useita eri atomikonfiguraatioita, kuten esimerkiksi  $C_{20}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$  ja  $C_{84}$ , joista esitetään atomimalli kuvassa 2. Yhteistä niille on, että ne muodostavat enemmän tai vähemmän symmetrisen pallon. (Poole & Owens 2003)



**Kuva 2.** Vasemmalla  $C_{60}$  fulleriinin kolmiulotteinen atomimallimalli (Mensa), oikealla kaavakuvia eri fulleriinityypeistä (Fullerenes).

*Hiilinanoputki* on ikään kuin grafeenilevystä rullattu putkilo, jonka molemmissa päissä on fullereenin puolikas sulkemassa rakenteen. Hiilinanoputken rakenteesta on kolmenlaista variaatiota, joilla on toisistaan poikkeava rullaussuuntaa osoittava kiraalisuusvektori. Yleisesti nanoputket ovat halkaisijaltaan alle 2 nm luokkaa ja pituudeltaan alle 1  $\mu\text{m}$  luokkaa, mittakaavaa havainnollistaa kuva 3. Hiilen nanoputkista esiintyy yksiseinäisiä ja moniseinäisiä variaatioita, joista moniseinäisiä on helpompi valmistaa. Yksiseinäisten hiilinanoputkien valmistusprosessissa muodostuu myös moniseinäisiä putkia, prosessin haastavin osa onkin erotella erilaiset putket toisistaan. Osa putkista on puolijohtavia ja osa johtavia, metallisten eli johtavien nanoputkien johtavuus on yksittäisessä nanoputken kohdalla jopa suurempi kuin kuparin. (Poole & Owens 2003) Hiilinanoputken löytämisen ajankohdasta ei olla täysin yhtä mieltä, mutta yleiseen tietoisuuteen se tuli 1991 Ijiman kirjoittaman artikkelin jälkeen. Sen jälkeen on kirjoitettu kymmeniä tuhansia tieteellisiä artikkeleita ja aihe vaikuttaa kiinnostavan tutkijoita edelleen. (Grady 2011) Hiilinanoputkia käsitellään laajemmin seuraavassa kappaleessa.

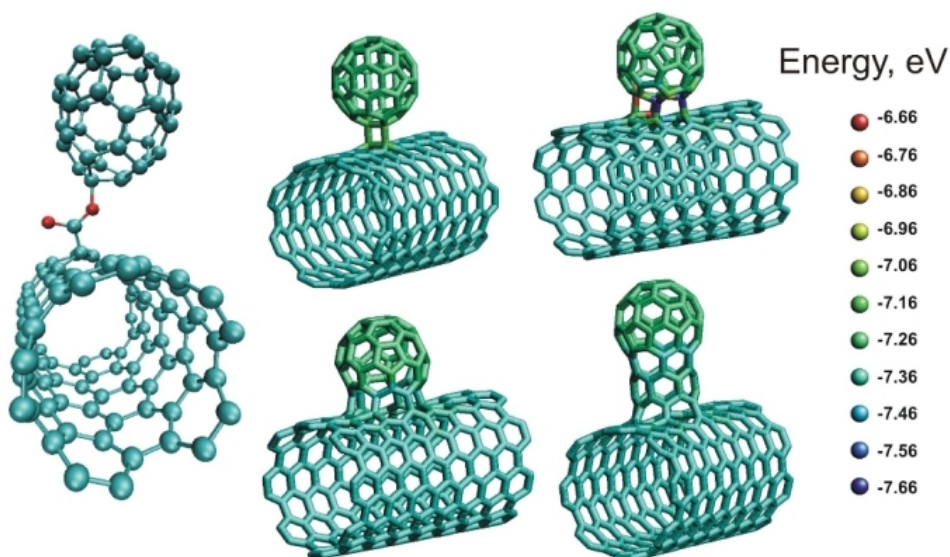


**Kuva 3.** Yksi (a) ja moniseinäinen (b) nanoputki mittakaavassa (Reilly 2007).

*Amorfinen hiili* koostuu grafeenilevyistä, jotka asettuvat karkeasti ottaen samaan tasoon, mutta eivät samoiksi rakeiksi. Näin ollen materiaalista puuttuu pitkän kantaman molekyylijärjestys ja materiaalissa on enemmän sekä vähemmän grafiittisia alueita epäsäännöllisin välimatkoin. Amorfasta hiiltä valmistetaan pyrolyysillä hiilivetykaasuista tai polymeereistä. Aktiivihiiisuodattimet ja pigmentit ovat yksi tärkeimmistä amorfisen hiilen käyttökohteista, koska kemiallinen tai fysikaalinen aktivointiprosessi muuttaa niiden rakennetta huokoisemmaksi ja siten reaktiivisemmaksi. (Falcao & Wudl 2007)

*Hiilinanovaahdo* on hyvin pienen tiheyden ja hyvin suuren spesifisen pinnan alan materiaali. Sitä valmistetaan hyvin nopean sekvenssin pulssilaser-höyrystyksellä. Hiilinanovaahdon koostumus on rakeinen ja huokoinen, lisäksi sen atomirakenteessa on huomattavan suuri osuus parittomia elektronin spinejä, joten materiaali ilmentää paramagneettista susceptibiliteettia. Hiilen muut olomuodot ovat useimmiten diamagneettisia. (Falcao & Wudl 2007) Hiilinanovaahtoa on käytetty esimerkiksi sähkökemiallisissa kondensaattorissa (Noce et al. 2015) ja vedyn varastointimateriaalina (Blinc et al. 2007).

*Nanonuppu* on rakenne, jossa  $C_{60}$  fullereenin ja yksiseinäisen hiilinanoputken ulkoseinämän välillä on kovalenttinen sidos. Sidoksen muoto ja vahvuus vaihtelevat jonkin verran, mikä on esitetty kuvassa 4. Hiilinanonuppu eroaa fullereeneista ja hiilinanoputkista korkeampien virrantiheyden ja elektronien emissiotehokkuuden puolesta. Tämän aiheuttaa erilainen elektronirakenne; nanonupulla on fermitasoja aivan eri paikoissa kuin hiilinanoputkella tai fullereenilla, sekä erilainen adsorptiospektri matalaenergisien säteilyn alueella. (He & Pan 2009) Kaikki nanonupputyypit ovat puolijohtavia, riippumatta alkuperäisen hiilinanoputken johtavuudesta. Hiilinanoputken kylkeen kiinnittynyt fullereeni estää tai vähentää agglomeroitumista ja siten parantaa dispersiota. Fullereeni on reaktiivisempi kuin hiilinanoputki, ja hyvinkin voimakkaammin reaktiivinen kuin hiilinanoputken kyljet, mistä syystä nanonuppu on reaktiivisempi ja ilman funktionalisointiakin alttiimpi muiden aineiden kiinnittymiselle kuin hiilinanoputki. (Wu & Zeng 2008)



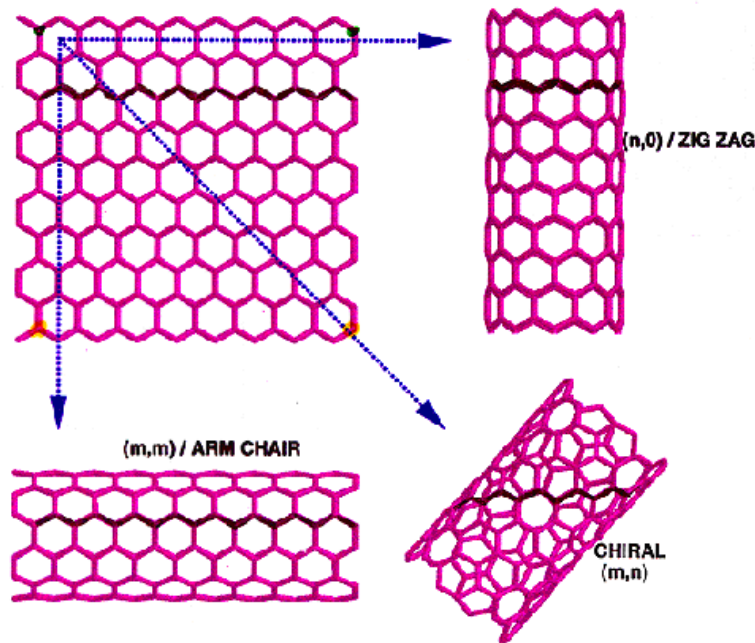
**Kuva 4.** *Hiilinanonupun konfiguraatit eri potentiaalienergiatasoilla (Carbon nanobud).*

### 3. HIILINANOPUTKET

Yleisesti nanopartikkeliksi käsitetään joukko atomeja tai molekyyliä, joiden halkaisija on alle 100 nm. Kuitenkin useat orgaaniset molekyylit ovat huomattavasti tätä mittaa suurempia, eikä siksi halkaisijaan tai atomien määrään perustuvia jaotteluja voida pitää täysin ongelmattomina. Nanopartikkelille on kuitenkin luotava jonkinlainen määritelmä, koska niillä usein on fysikaalisesti hyvin mielenkiintoisia ominaisuuksia. Nanopartikkelin mielenkiintoiset ominaisuudet johtuvat ainakin osittain siitä, että se on kooltaan pienempi kuin se kriittinen pituus, joka määrittelee useimmat fysikaaliset ilmiöt. Kriittinen pituus vaihtelee materiaalista ja olosuhteista riippuen, mutta kaikissa tapauksissa se löytyy fysikaalisen ilmiön määräytymisen ytimestä. Esimerkiksi sähkönjohtavuus määräytyy siitä matkasta, jonka elektroni kulkee aineessa törmäämättä atomiin tai epäpuhtauteen. Tätä matkaa kutsutaan nimellä *mean free path*. (Poole & Owens 2003)

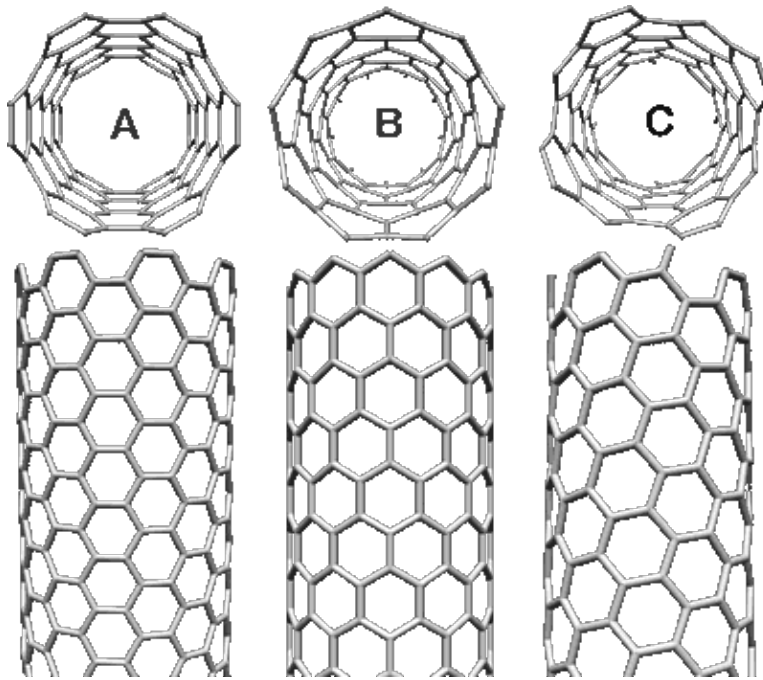
#### 3.1 Rakenne

Hiilinanoputkissa esiintyy huomattavaa vaihtelua rakenteen ja sitä kautta myös ominaisuuksien suhteen. Nanoputkelle tyypillinen sylinterimäinen ja pitkänomainen muoto on tulosta hiiliatomien kiteytymisestä suoraan sille tyypilliseen rakenteeseen, toisin sanoen nanoputki kasvaa valmiiksi muotoonsa. Vaikka nanoputkia ei siis rullata grafeenilevystä, kuvaa tämä käsite kuitenkin hyvin kiteytymisessä syntyvien hiiliryhmiä järjestäytymiserojen lopputulosta. Aivan kuten kanaverkko voidaan rullata sylinteriksi pyörittämällä verkkoa eri suunnasta, samalla tavalla hiilinanoputken hiilimolekyylien kuusikulmioiden järjestys muuttuu, kun putken rullaussuuntaa kuvaavan kiraalisuusvektorin suunta muuttuu. Kiraalisuusvektorin avulla erotetaan toisistaan hiilinanoputkien kolmea eri tyyppiä: nojatuoli, siksak ja kiraalinen hiilinanoputki. Hiilinanoputken kiertymissuunta ilmoitetaan siis kiraalisuusvektorina eli kiertymävektorina  $T(n,m)$ , joka koostuu yksikkövektoreista  $n$  ja  $m$ , jotka puolestaan viittaavat tasomaisen grafeenin yksikkövektoreihin, kuten Kuvassa 5. Kiertymävektori määrittää sen kulman, jolla grafeenilevy on kiertynyt nanoputken pituusakselin ympäri muodostaen jatkuvan sylinteripinnan. (Poole & Owens 2003)



**Kuva 5.** Hiilinanoputken kiraalisuusvektori: grafeenilevyn "rullaussuunta" (Structures of carbon nanotubes).

Nojatuolityyppisessä  $(n,n)$  hiilinanoputkessa hiiliryhmät ovat suorassa kulmassa putken pituusakseliin ja siksi ne muodostavat avoimen putken päihin nojatuolia muistuttavan säännöllisen kuvion, kuten kuvassa 6. Niiden yksikkökoppi on kaikkein lyhyin, 0,25 nm. Siksak-tyyppisessä  $(n, 0)$  putkessa hiiliryhmät ovat sijoittuneet  $180^\circ$  kulmassa nojatuolityyppiseen nähden ja niiden päätyyn muodostama kuvio muistuttaa siksakommalta. Niiden yksikkökoppi on 0,42 nm pitkä. Kiraalisessa  $(n,m)$  nanoputkessa hiiliryhmät kiertyvät spiraalimaisesti putken akselin mukana ja niiden muodostama kuvio on kahdeksankulmainen kierre. Niillä on myös kaikkein pisin yksikkökoppi. (Srivastava et al 2003) (Grady 2011)



**Kuva 6.** Hiilinanoputkien tyypit: a) nojatuoli, b) siksak ja c) kiraalinen (Wilson 2010).

Hiilinanoputken halkaisija voidaan laskea seuraavasta kaavasta kiertymävektorin  $(n,m)$  perusteella:

$$d = \frac{a_{c-c} \sqrt{3(n^2 + mn + m^2)}}{\pi},$$

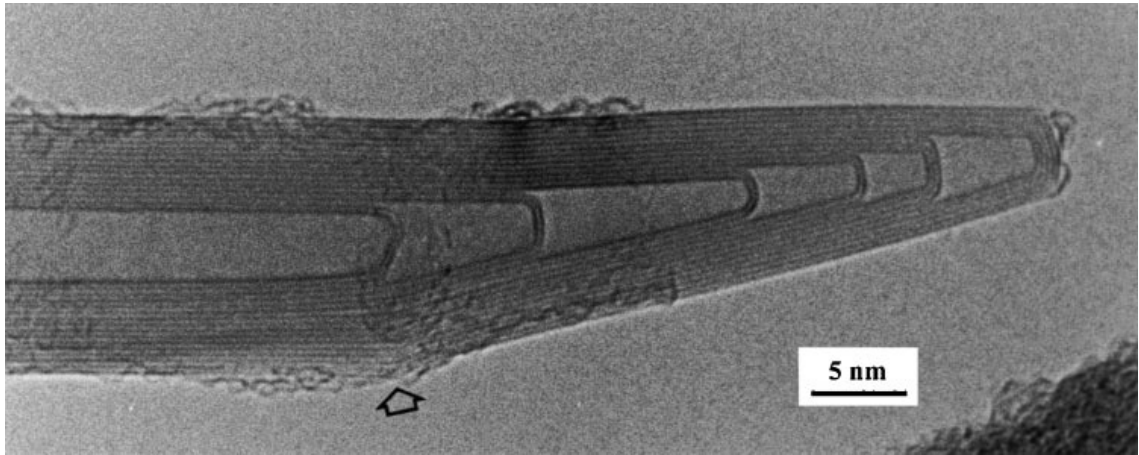
missä  $a_{c-c}$  on hiili=hiili -sidoksen pituus. Kahdeksankulmaisen kierteen peruskuvion asema vaihtelee kiertymävektorin kulman  $(\theta)$  mukaan, jonka vaihtelu väli on  $0^\circ$  (siksak) -  $30^\circ$  (nojatuoli). Kiertymävektorin kulma tulee kaavasta:

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right). \text{ (Grady 2011)}$$

Yleisesti ottaen moniseinäisillä hiilinanoputkilla ei ole yhtenäistä kiraliteettia, vaan eri kerrosten kiraalisuudet poikkeavat toisistaan. Satunnainen se ei kuitenkaan ole, sillä kerrosten välinen etäisyys on suunnilleen vakio, mikä rajoittaa vierekkäisten kerrosten vaihtelua. Eri kerrosten rakenteiden välillä on todennäköisesti jokin yhteys, mutta sitä ei ole vielä määritelty selkeästi. Moniseinäisillä hiilinanoputkilla esiintyy myös enemmän defektejä ja rakenteen epäsäännöllisyyksiä sekä putkien taipumista kuin yksiseinäisillä putkilla. Esimerkiksi atomijärjestyksen viisikulmainen poikkeama aiheuttaa negatiivisen kaareutumisen, kun taas kuusikulmainen järjestys tukee positiivista kaareutumista. (Grady 2011)

Nanoputken pää on melkein aina suljettu rakenne ja rakenteen sulkemiseen tarvitaan viisikulmaista atomijärjestystä. Koska viisikulmio on kemiallisesti epästabiilimpi järjes-

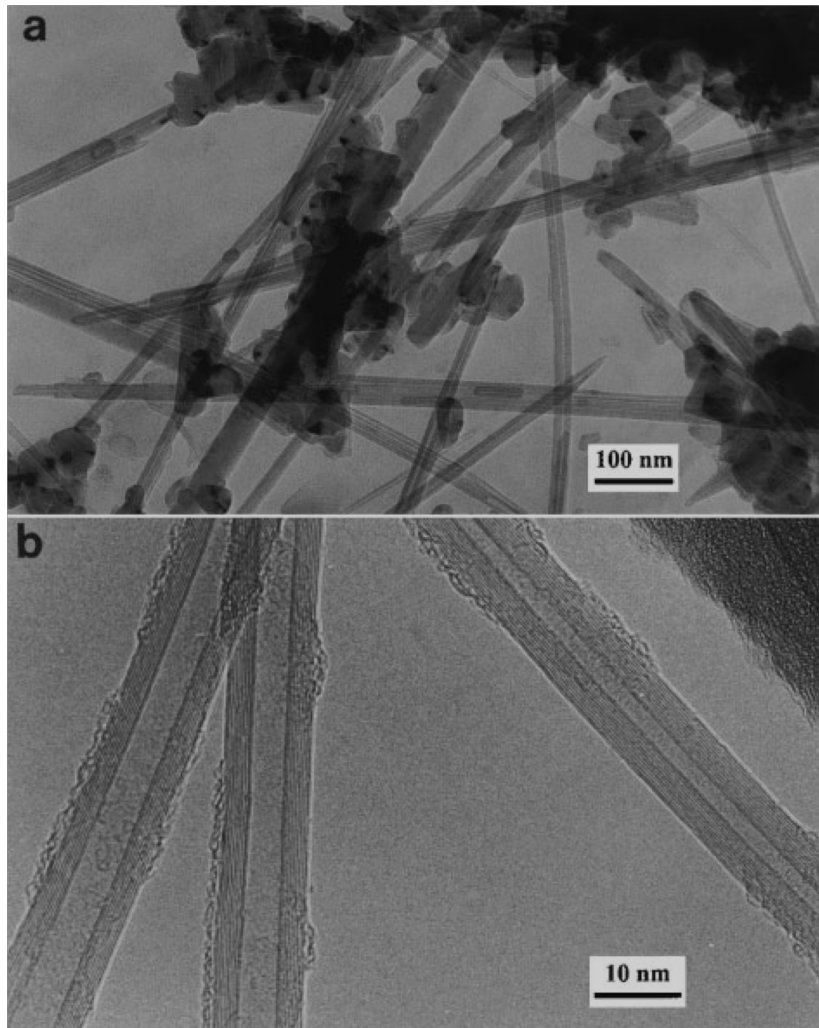
tys hiilelle kuin kuusikulmio, on periaatteessa mahdollista avata pääty ja sulkea se hallitusti uudelleen. Pääty muodostuu useimmiten vinoksi kartioksi, kuten kuvassa 7, mutta myös littanoita puolilympyröitä ja säännöllisiä kartioita on havaittu. (Grady 2011)



**Kuva 7.** Tyypillinen moniseinäinen hiilinanoputki, jolla on suljettu pää. Viisikulmaisen hiilirenkaan paikka on merkitty nuolella (Harris 2004).

### 3.2 Valmistaminen ja menetelmät

Hiilinanoputkia valmistettaessa jokaisessa erässä on mukana kaikenlaisia nanoputkia: yksi-, kaksi- ja moniseinäisiä; sekä johtavia, puolijohtavia ja eristäviä; kaikissa mahdollisissa yhdistelmissä. Jokaisessa valmistuserässä on mukana myös muita hiilen jakeita, esimerkiksi fulleriineja ja nokea, kuten kuvassa 8. Valmistusmenetelmän ja parametrien valinnalla voidaan vaikuttaa erilaisten nanoputkien osuuteen lopputuloksesta ja erän tasalaatuisuuteen, mutta yleensä jonkinlainen seulonta on kuitenkin pakko tehdä jokaiselle erälle. Hiilinanoputkien valmistaminen teollisessa mittakaavassa on vielä alkuvaiheessa, mutta jotkut yritykset kuitenkin toimittavat niitä jopa kohtuullisen suurissa erissä ja haluttaessa valmiiksi seulottuina. Pääasiallisia valmistusmenetelmiä on kolme: *Arc Discharge* (suom. kaaripurkaus), *Visible Light Vaporization* (näkyvän aallonpituuden haihdutusmenetelmät) ja *Chemical Vapor Deposition* (suom. kemiallinen höyrystä tiivistäminen). Näkyvän valon aallonpituuden haihdutusmenetelmät pitävät sisällään pulssi-laseria hyödyntävän *Laser Ablation* -menetelmän ja jatkuvaa laseria käyttävän *Laser Vaporization* -menetelmän sekä *Solar Vaporization* -menetelmän, jossa haihdutus tapahtuu auringon valon aallonpituuksiin perustuvalla lämmönlähteellä. Muita menetelmiä ovat pyrolyysi, liekkisammutus ja nestemäisen hiilivedyn synteesi. (Grady, 2011)



**Kuva 8.** TEM-kuva nanoputkinäytteestä jossa on mukana nokea (a) ja suurennos yksittäisten nanoputkien kohdalta (b) (Harris 2004).

*Arc Discharge* on valmistusmenetelmä, jossa muodostetaan 20 - 25 V jännite grafiittielektrodien väliin paineistetussa helium- tai argon ympäristössä. Elektrodit ovat 5-20  $\mu\text{m}$  halkaisijaltaan ja niiden välinen etäisyys on noin 1-3 mm. Alhaisen paineen, korkean lämpötilan ja sähkövirran vuoksi valokaareen syntyy plasmaa, joka tulisi pitää mahdollisimman vakaana hyvälaatuisten nanoputkien muodostamiseksi. Lämpötila on prosessissa 2000 - 3000  $^{\circ}\text{C}$ , mikä on riittävä jotta hiili muuttuu kiinteästä olomuodosta suoraan kaasuksi. Hiiliatomeita irtoaa positiivisesta elektrodista ja ne tiivistyvät nanoputkiksi negatiiviselle elektrodille; positiivisen elektrodin pituus pienenee prosessin kuluessa ja negatiiviselle elektrodille kertyy enemmän massaa. Jos halutaan muodostaa yksiseinäisiä nanoputkia, pieni määrä nikkeliä, kobolttia tai rautaa sijoitetaan positiivisen elektrodin keskelle katalyytiksi, kun taas ilman katalyyttiä muodostuu moniseinäisiä nanoputkia. Tällä menetelmällä valmistettujen yksiseinäisten nanoputkien halkaisija on 1-5 nm ja pituus noin 1  $\mu\text{m}$ . Ilman metallikatalyyttiä prosessissa muodostuu moniseinäisiä nanoputkia ja erinäisiä muita hiilen nanorakenteita. Jos prosessia käytetään kaa-

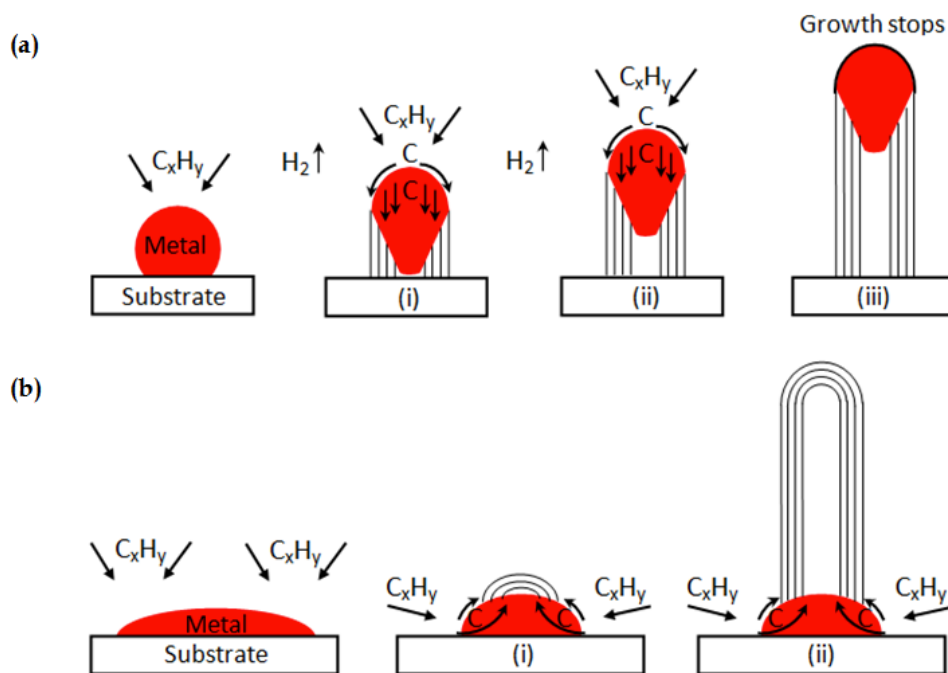


su ympäristön sijaan nesteympäristössä, voidaan se suorittaa normaalissa paineessa ja jatkuvana prosessina. (Poole & Owens 2003) (Grady 2011)

*Laser Evaporation* (suom. laser haihdutus) on metodi, jossa grafiittitargetti sijoitetaan argonilla tai heliumilla täytettyyn kvartsiputkeen kuparisen keräinpinnan kanssa. Targetti kuumennetaan 1200 °C ja kuparikeräin viilennetään kiertovedellä. Targetti sisältää grafiitin lisäksi pieniä määriä kobolttia ja nikkeliä, jotka toimivat kiteytymiskatalyytteinä, kun hiiliatomit alkavat kerääntyä keräimen pinnalle. Targettiin kohdistetaan voimakas lasersäde, joka höyrystää osan grafiittitargetin hiiliatomeista. Virtaava kaasu siirtää höyrystyneet atomit kuumalta alueelta kylmän keräimen luo, jossa ne kiteytyvät nanoputkiksi. Metodi tuottaa nanoputkia, joiden halkaisija on 10 -20 nm ja pituus jopa 100 µm. (Poole & Owens 2003)

*Chemical Vapor Deposition* toimii siten, että hiilivetykaasua (esimerkiksi metaani CH<sub>4</sub> tai hiilimonoksidi CO) kuumennetaan hieman alle 1000 °C, jolloin kaasun komponentit eroavat toisistaan ja hiiliatomit kondensoituvat viilennetyille substraateille, jotka voivat sisältää edellä mainittujen kaltaisia katalyyttejä, kuten rautaa. Katalyytti voi olla myös höyrystyneessä muodossa. Tällä menetelmällä tuotetaan päästään avoimia nanoputkia, mitä ei muilla metodeilla voida tehdä. (Poole & Owens 2003) Tämä on kolmesta päämetodista ylivoimaisesti tehokkain tapa tuottaa suuria määriä hiilinanoputkia, mutta varsinkin yksiseinäisten putkien saanti jää silti pieneksi prosessin kustannuksiin verrattuna. Myös defektien määrä CVD:llä tuotetuissa putkissa on suurempi kuin muissa menetelmissä. Silti se puolustaa paikkaansa helpoiten teolliseen mittakaavaan skaalautuvana menetelmänä ja ainoana, jolla voidaan tuottaa substraatille vaihtelevia pintageometrioita hiilinanoputkista. CVD on myös kaikista menetelmistä ylivoimaisesti alhaisimmassa lämpötilassa tapahtuva, eikä se eroa tiettyjen polymeerien (esimerkiksi korkean tiheyden polyetyleni HDPE) valmistamiseen käytetystä prosessista kuin reaktiolämpötilan ja katalyytin kemiallisen koostumuksen suhteen. (Grady 2011)

Kaikissa menetelmissä yksiseinäisten hiilinanoputkien valmistamiseen tarvitaan metallikatalyyttiä. Tänä johtuu luultavasti siitä, että moniseinäisen nanoputken tapauksessa kerrosten välillä tapahtuva vuorovaikutus pitää kasvuvaiheessa putken kasvavan pään (kiteytymistasoa vasten oleva pää) auki, kun taas yksiseinäinen nanoputki tarvitsee siihen metalliklusterin avustamaan. Metallikatalyytin koko ja kemiallinen koostumus määrää muodostuvan putken tyypin ja kiraalisuuden. (Grady 2011) kuvassa 9 on esitetty havainnekuva katalyytin toiminnasta.



**Kuva 9.** Katalyytin toiminta hiilinanoputken kasvatuksessa, a) avoimen kärjen ja b) suljetun kärjen metodi (Kumar 2011).

Kaikissa valmistusmenetelmissä hiilinanoputkien tuotantoerä joudutaan puhdistamaan materiaalista, joka ei ole hiilinanoputkia ja mahdollisesti puhdistamaan myös epätoivotun tyyppisistä hiilinanoputkista. Metallikatalyytin poistaminen on erityisen tärkeää, kun työstedään polymeeriin sekoitettavaa materiaalia, sillä mikrokokoiset klusterit katalysoivat myös polymeerin kemiallisia reaktioita ja voivat siten aiheuttaa lopputuotteessa paikallisen epätoivotun reaktion. Metallipartikkelit voivat myös toimia komposiittirakenteessa mekaanisesti vahvistavana täytteenä, mikä ei kaikissa sovelluksissa ole toivottavaa. Yleisesti ottaen katalyytin puhdistaminen kannattaa yksiseinäisten nanoputkien tapauksessa, kun taas moniseinäisten nanoputkien erässä niillä ei ole niin suurta merkitystä. Sen sijaan eri tyyppisten hiilinanoputkien erottelu on joidenkin sovellusten tapauksessa kriittistä. Toisaalta erotusmenetelmät eivät skaalaudu kovin hyvin ja erottelun kustannus on merkittävä osa hiilinanoputkien tuotantokustannuksista, joten sitä kannattaa käyttää vain silloin, kun se on ehdottoman välttämätöntä sovelluksen kannalta. (Grady 2011)

Epätoivottu hiilimateriaali, joka ei ole nanoputkia, voidaan pääsääntöisesti poistaa joko hapettamalla tai seulomalla. Hapettamismenetelmien ongelma on, että hiilinanoputkien ja muiden hiilirakenteiden tyypillisellä hapettumisherkkyydellä on vain pieni ero, mistä johtuen prosessi-parametreja on vaikea saada kohdalleen. Toisaalta ero on olemassa ja menetelmä on helposti skaalattavissa, eikä aina nanoputkien pienestä lyhenemisestä tai funktionaalisten ryhmien muodostumisesta niiden pinnalle ole aina haittaa. Seulominen taas perustuu hiilinanoputkien suhteelliseen suureen pituuteen verrattuna muihin hiilira-

kenteisiin, mikä mahdollistaa fyysisen suodattimen käytön partikkelien ollessa sekoittuneena liuokseen. Pidemmät hiukkaset ovat myös herkempiä muodostamaan agglomeraatteja, joten ne voidaan erotella nesteessä myös sentrifugilla. (Grady 2011)

### 3.3 Ominaisuudet

Ominaisuuksien mittaamisessa nanomateriaaleista on kaksi haastavaa piirrettä. Ensinnäkin hiukkasen koko on niin pieni, että yksittäisen nanorakenteen mittaaminen on hyvin vaikeaa. Hiilinanoputkien kohdalla mikroskooppinen hiukkanen materiaalia sisältää useita yhteen kietoutuneita hiilinanoputkia. Jonkinlaisia keskiarvoistuksia ja päätelmiä on kyettävä tekemään makroskooppisista näytteistä, sillä yksittäisen nanoputken mittaaminen on epäkäytännöllistä silloinkin, kun se edes on mahdollista. Toiseksi hiilinanoputkia on useita eri tyyppejä, joiden ominaisuudet vaihtelevat kerrosten lukumäärän suhteen, defektien määrän suhteen ja niin edelleen. Esimerkiksi tiheys on moniseinäisellä hiilinanoputkella, jolla on ääretön määrä kerroksia, lähes sama kuin grafiitilla,  $2,27 \text{ g/m}^3$  huoneenlämmössä. Kun kerrosten lukumäärä laskee, laskee tiheyskin, kunnes yksiseinäisellä hiilinanoputkella tiheys on  $1,3 - 1,4 \text{ g/m}^3$ , putken halkaisijasta riippuen. Tarkkaa tiheyttä mille tahansa hiilinanoputki-erälle on mahdotonta määritellä, usein käytetäänkin tarkinta mahdollista arviota. Kuitenkin komposiittimateriaaleja käyttävissä sovelluksissa on tärkeää tietää täytemateriaalin tilavuusosuus eikä massaosuutta, sillä useimmat teoriat komposiitin käyttäytymisestä perustuvat tilavuuden täyttämisen sääte-lyyn. (Grady 2011)

#### 3.3.1 Mekaaniset ominaisuudet

Hiilinanoputkien saama huomio alkoi sen hämmästyttävistä mekaanisista ominaisuuksista. Yksittäisen yksiseinäisen hiilinanoputken vetolujuus akselinsa suuntaisesti on noin kaksikymmentä kertaa suurempi kuin teräksen ja Youngin moduli on melkein kymmenen kertaa suurempi kuin teräksen. (Poole & Owens 2003) Tästä voi saada sen kuvan, että nanoputket olisivat jäykkiä ja hauraita, vaikka todellisuudessa hiilinanoputket ovat eräitä parhaiten taipuvia ja kestäviä materiaaleja.

Hiilinanoputket ovat hyvin ohuita, niiden seinämän paksuus on noin  $0,34 \text{ nm}$ , mikä kompensoi rakenteen jäykkyyttä. Kun hiilinanoputkea taivutetaan, se taittuu katkeamatta ja oietessaan palautuu entisekseen ilman ongelmia. Materiaalin katkeaminen taivu-

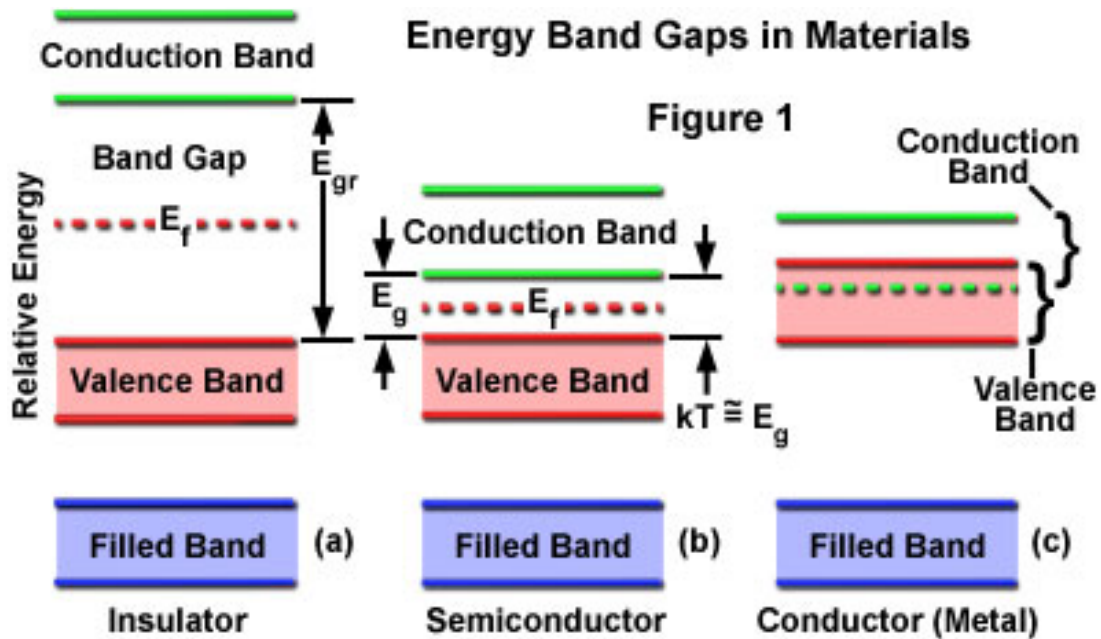
tuksessa alkaa rakenteellisista virheistä, kuten raerajoista ja dislokaatioista. Niitä ei yksiseinäisissä hiilinanoputkissa juurikaan esiinny, joten halkeamalle ei ole tarjolla muuta materiaalia heikompaa repeämiskohtaa. Hiilinanoputket rakentuvat kuusikulmaisista hiiliryhmistä ja tällaiselle hiilisdokselle on tyypillistä  $sp^2$  hybridisaatio. Erikoisinta on tämän hybridisaation kyky muodostua uudelleen samalla kun hiilirengas taipuu, mikä sallii hiilisdosten välisen kulman muuttumisen taipumisen aikana. (Poole & Owens 2003)

Hiilinanoputkien lujuudesta puhuttaessa on tärkeää huomata, että erityisesti vetolujuuteen vaikuttaa se onko nanoputki yksi- vai moniseinäinen. Moniseinäisissä hiilinanoputkissa seinämät ovat kiinnittyneet toisiinsa vain heikoin sidoksin ja jännityksessä kerrokset lähtevät helposti liukumaan eroon toisistaan, mistä johtuen sekä niiden vetolujuus ja Youngin moduli ovat alhaisempia kuin yksiseinäisten nanoputkien. (Poole & Owens 2003) Moniseinäisen hiilinanoputken moduli vastaa karkeasti grafeenin arvoa, kun taas yksiseinäisen nanoputken moduli on hieman korkeampi. (Grady 2011)

### 3.3.2 Sähköiset ominaisuudet

Kun aine kiteytyy, atomien energiatasot yhdistyvät ja muodostavat energiavöitä, joiden väliin jää kiellettyjä energiavälejä. Elektronin energia vastaa aina jonkin energiavyön arvoa, ne eivät voi oleskella energiavälissä. Alemmat energiavyöt ovat kapeampia ja niillä on enemmän elektroneja, aivan kuten atomin energiatasojenkin kohdalla. Alempien energiavöiden elektronit eivät osallistu aineen ominaisuuksien määräytymiseen. Kiinteän aineen ominaisuuksista määräävät valenssivyön elektronit, jotka sitovat aineen kiderakenteen paikoilleen sekä johtovyön vapaat elektronit, jotka osallistuvat aineen sähkönjohtavuuden määräytymiseen. (Poole & Owens 2003)

Eristeessä valenssivyö on täynnä elektroneja, jotka on sidottu tiukasti paikoilleen kemiallisin sidoksin. Eristeen kiderakenteessa ei ole irrallisia elektroneja, jotka voisivat toimia varauksen kuljettajina, joten materiaali ei johda sähköä. Johdevyö on eristeessä niin kaukana valenssivyön yläpuolella, että normaali lämpöliike ei riitä saamaan elektronia siirtymään energiavyöltä toiselle. Energiavyöteoria on esitetty kuvassa 10. Tosin eristekin saadaan johtamaan, jos siihen siirretään tarpeeksi suuri määrä ulkoista energiaa; tällöin materiaalissa tapahtuu läpilyönti, joka yleensä vahingoittaa materiaalin kiderakennetta peruuttamattomasti. (Hofmann 2008)



*Kuva 10. Kiinteän aineen energiatasot (Molecular expressions).*

Puolijohteessa väli johtovyön ja valenssivyön välillä on paljon pienempi, välienergia  $E_g$  riittää virittämään osan elektroneista riittävästi, että ne pääsevät välin yli johtovyölle, minkä johdosta materiaali alkaa johtaa sähköä. Virittyneiden elektronien määrä on suhteellisen pieni, mistä johtuen puolijohteen johtavuus on johdetta pienempi. Edellä kuvattulla tavalla käyttäytyy puhdas puolijohde, mutta puolijohdemateriaalia voidaan myös doupata, jolloin materiaaliin lisätään ylimääräisiä atomeja toisesta aineesta, jossa on joko enemmän tai vähemmän elektroneja kuin alkuperäisessä puhtaassa puolijohteessa. Tällä tavoin materiaaliin voidaan lisätä varauksenkuljettajiksi tarpeen mukaan joko elektroneja tai aukkoja; jos lisätään negatiivisia ioneja, saadaan n-tyyppin puolijohde ja jos lisätään positiivisia ioneja, saadaan p-tyyppin puolijohde. Sekä puhtaan puolijohteen, että doupatun puolijohteen johtavuus on aina riippuvainen lämpötilasta. (Hofmann 2008)

Johteessa valenssivyö on täynnä ja johtovyö osittain täytetty, mistä johtuen varauksenkuljettajina toimivat elektronit pääsevät liikkumaan vapaasti. Metallit sitoutuvat kiteeksi tyypillisesti niin, että kiderakenne sitoo toisiinsa positiivisia ioneja, jolloin materiaaliin jää runsaasti vapaita johde-elektroneja. (Hofmann 2008)

Metallin kiderakennetta käytetään esimerkkinä tyypillisestä johteesta, mutta todellisuudessa johtavuuden mekanismit ovat vielä monimutkaisemmat. Puolijohdeiden ja suprajohteiden maailma ei juurikaan noudata makromittakaavan fysikaalisia lakeja, vaan käyttöön on otettava kvanttimekaniikka ja laskennallinen nanomekaniikka. Esimerkiksi bulkkimateriaalissa yksittäiset energiatasot ovat sulautuneet yhteen valenssivyöksi ja johtovyöksi. Kun tarkasteltavan materiaalin kidekoko pienenee, energiatasojen tiheys

muuttuu dramaattisesti: johtovyön yhtenäinen alue hajaantuu erillisiksi energiatasoiksi joiden välinen ero voi olla lämpöliikettä suurempi, jolloin aineeseen muodostuu diskreettejä energiavälejä. Jos kidekoko pienenee edelleen, tulee vastaan tilanne, jossa kiteiden välinen etäisyys lopulta vastaa elektronin aallonpituutta. Tällöin voidaan energiatasojen mallintamiseen käyttää kvanttimekaanista mallilla hiukkasesta laatikossa. Tällaista tilannetta kutsutaan kvanttikoon ilmiöksi. (Poole & Owens 2003)

Kvanttikoon ilmiö ilmaantuu puolijohteessa suuremmassa kidekoossa kuin tavallisessa johteessa, koska varauksenkuljettajien aallonpituus on suurempi johtuen suuremmasta efektiivisestä massasta. Puolijohteiden varauksenkuljettajana toimivat elektronien lisäksi aukot, mikä vaikuttaa varauksenkuljettajien efektiiviseen massaan. (Poole & Owens 2003)

Yksiseinäisissä hiilinanoputkissa on havaittu johtavuuskäyttäytymistä, joka viittaa siihen että varauksenkuljettajien liikkuminen niissä tapahtuu pikemminkin tunneloitumisen kuin vapaiden elektronien välityksellä. Tuhannesosakelvinin lämpötilassa tehtyjen virta-jännite -mittausten mukaan yksiseinäinen nanoputki käyttäytyy FET:n kaltaisesti, eli sen johtavuuskäyrä on porrastettu tasoilla, jotka vastaavat molekyylin energiatasoja. (Poole & Owens 2003, Dekker 1999 mukaan) Tämä viittaa puolestaan siihen, että hiilinanoputken varauksenkuljettajat eivät luultavasti ole tiukasti paikalleen sidottuja, mutta ne sijaitsevat melko kaukana toisistaan pitkin sylinteripintaa. (Poole & Owens 2003)

Johtavuuden mekanismi vaikuttaisi olevan virrankuljettajien diffuusio puolijohtavissa yksiseinäisissä hiilinanoputkissa, kuten useilla ei suprajohtavilla materiaaleilla, mutta virrankuljettajien liikkuvuus on niilläkin hyvin suuri. Kuten mekaanistenkin ominaisuuksien kohdalla, myös sähköisissä ominaisuuksissa yksi- ja moniseinäiset nanoputket eroavat toisistaan. Moniseinäisissä putkissa on yksiseinäisiä enemmän defektejä, minkä lisäksi eri kerrosten kiraalisuus ja tyyppi vaihtelevat, joten niiden sähköisistä ominaisuuksista esiintyy suurta vaihtelua. Käytännön kannalta on kuitenkin merkittävää, että hiilinanoputkia voidaan doupata, kuten kaikkia muitakin puolijohteita. (Grady 2011)

Grafiitin tapauksessa on helppo ymmärtää, että johtuminen tapahtuu graneenilevyjä pitkin tasossa, eikä juurikaan tasojen välillä. Grafeenin teoreettisen johtavuuden on laskettu olevan korkeampi kuin hopean, mutta toistaiseksi mittauksissa on todettu hopeaa alhaisempia johtavuuden arvoja. Hiilinanoputki muistuttaa läheisesti rullattua grafeenia, silläkin johtavuus tapahtuu sylinterin pinnalla, eikä johtavuutta juurikaan esiinny kerrosten välillä. Erityistä nanoputkien tapauksessa on, että johtavuus tapahtuu vain putken akselin suuntaisesti, ympärysmittan suuntaisesti ei tapahdu ollenkaan johtavuutta. Tästä syystä hiilinanoputken energiatasot ovat riippuvaisia putken halkaisijasta. (Grady, 2011)

Se että hiilinanoputki on sähköä johtava lähinnä akselinsa suuntaisesti, voidaan selittää varauksenkuljettajan käyttäytymisen aaltoteorialla kvanttimaailmassa; ainoastaan ne elektronin aallonpituudet, jotka ovat halkaisijan kokonaisluvun kerronnaisia, ovat sallit-

tuja. Muut aallonpituudet suodattuvat pois interferenssin takia, mikä rajoittaa huomattavasti sallittujen energiatasojen määrää aineessa ja aiheuttaa johtavuuden rajoittumisen suurimmaksi osaksi nanoputken pituussuuntaan. Käytännössä hiilinanoputki siis käyttäytyy johtavuutensa puolesta samoin kuin yksidimensioinen kvanttisäie. (Poole & Owens 2003)

Hiilinanoputkien sähköjohtavuus riippuu siis kiertymävektorista ja halkaisijasta. Ne voivat olla johtavia tai puolijohtavia, kiraalisuudesta riippuen. Johtavia ovat putket, joiden  $n$ -m on kolmen kerrannainen, eli jaollinen kolmella. Aidosti johtavilla nanoputkilla on nojatuolirakenne ja lopuista keskimäärin kaksi kolmasosaa on puolijohteita ja kolmannes johtavia nanoputkia. Puolijohtavien nanoputkien energiarakon suuruus on käänteisesti verrannollinen putken halkaisijaan suhteella  $1/R$ , eli kun halkaisija suurenee, energiarako pienenee. (Poole & Owen, 2003) (Grady 2011) Joten, koska hiilinanoputket ovat halkaisijaltaan niin pieniä ja koska pienimmät puolijohtavat nanoputket ovat jo huoneenlämmössä täysin johtavia, käytetään joissakin lähteissä termejä suuren-, pienen- ja olemattoman energiarakon johde tässä käytettyjen johtavan ja puolijohtavan nanoputken sijaan. (Grady 2011)

Nojatuolityyppisillä hiilinanoputkilla johtavuus on ballistista, eli niiden resistanssi ei ole riippuvainen putken pituudesta. Tästä syystä niissä ei esiinny myöskään resistiivistä kuumenemista, vaan niiden resistanssin arvo on vakio, noin  $6,5 \text{ k}\Omega$ . Varauksenkuljettajien nopeus on noin kymmenkertainen piihin verrattuna. Virrantiheys on myös hyvin suuri, noin kolme kertaluokkaa suurempi kuin kuparilla. (Grady 2011)

Hiilinanoputket emittoivat elektroneja päistään, kun ne se altistetaan potentiaalierolle, eli asetetaan sähkökenttään suorassa kulmassa akselia vasten. Emissio tapahtuu putken molemmista päistä, hiilinanoputki on hyvä emittori pienen halkaisijansa ja voimakkaan anisotrooppisuuden takia. Tämän ominaisuuden ansiosta hiilinanoputkista voidaan rakentaa FET -tyyppisiä transistoreja. (Grady 2011)

Grafiitti on diamagneettinen ja sen susceptibiliteetti on negatiivinen. Kuitenkin kohtisuoraan grafeenitasoa vasten oleva magneettikenttä aiheuttaa suuremman susceptibiliteetin kuin tason suuntainen kenttä. Tästä huolimatta hiilinanoputki käyttäytyy siten, että sen susceptibiliteetti on suurempi halkaisijan kuin akselin suuntaisesti. Eri tyyppisillä nanoputkilla on eroja magneettisessa käyttäytymisessä lähinnä susceptibiliteetin tasoissa, kaikilla on samansuuntainen käyttäytymisen trendi. Tästä syystä hiilinanoputkia voidaan suunnata magneettikentällä alhaisen viskositeetin ympäristössä. Magneettikentän avulla voidaan myös vaihtaa yksiseinäisen nanoputken johtavuutta johtavan ja puolijohtavan välillä. (Grady 2011)

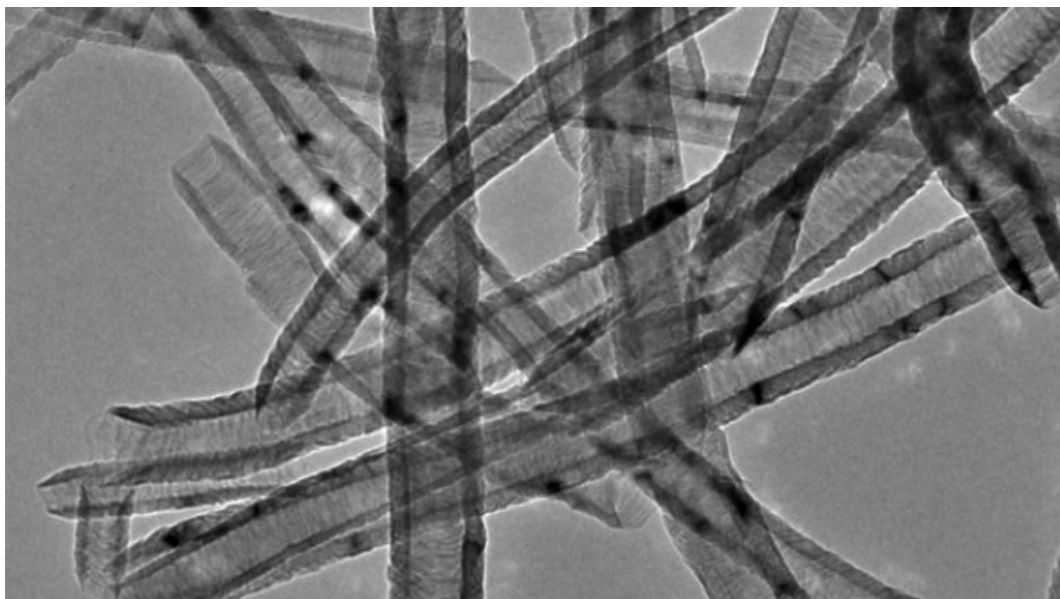
Johtavilla hiilinanoputkilla yksittäisen putken johtavuus on hyvin korkea, jopa korkeampi kuin kuparilla. Tämä johtuu pitkälti siitä, että hiilinanoputkissa on vain vähän rakennevirheitä, jotka aiheuttaisivat resistanssia. Korkea virran taso ei myöskään kuu-

menna nanoputkia samalla tavoin kuin kuparia, koska hiilinanoputkilla on jopa timanttia korkeampi lämmönjohtavuus. (Poole & Owens 2003) Hiilinanoputkilla esiintyy myös negatiivista magnetoiresistanssia, eli niiden resistanssi muuttuu, kun materiaali altistetaan tasaiselle magneettikentälle. Tämä ilmiö esiintyy vain alhaisissa, alle 3 K lämpötiloissa. (Poole & Owens 2003, Saito et al. 1998 mukaan) Resistanssi muuttuu, koska sähkökentässä materiaalin varauksenkuljettajat virittyvät pyörimisliikkeensä määräämille uusille energiatasoille, Landaun tasoille. Hiilinanoputkille Landaun taso on hyvin lähellä Fermin tasoa, mistä syystä lähettyvillä on paljon enemmän elektroneja valmiina virittymään ja siitä seuraava johtavuuden kasvu on suurempi kuin muilla materiaaleilla. (Poole & Owens 2003)

Johdemateriaalin valmistaminen hiilinanoputkista ei kuitenkaan ole ongelmatonta. Nanoputket pitäisi saada asettumaan samansuuntaisesti materiaaliin, jotta niiden maksimi-johtavuus saataisiin hyödynnettyä. Yksittäisten hiilinanoputkien välille pitäisi pystyä luomaan johtava kontakti, jotta varaus todella liikkuisi tehokkaasti materiaalin päästä päähän. Ja lisäksi materiaalissa pitäisi mielellään olla mahdollisimman pieni aktuaalinen hiilinanoputkipitoisuus, koska nanomateriaalin käyttäminen on kallista. Erilaisia prosessointiratkaisuja tähän on kehitelty paljonkin, mutta niiden välillä on niin suuria eroja, että lopputuotteeseen halutut ominaisuudet vaikuttavat väistämättä prosessin valintaan. (Grady, 2011)

Eräs kiinnostava piirre hiilinanoputkissa on niiden optiset ominaisuudet. Hiilimateriaali on yleisesti ottaen mustaa. Sen sävy ja kiilto vaihtelevat riippuen materiaalin pinnan kiderakenteen keskimääräisestä pinnan suuntaisesta pinta-alasta. Esimerkiksi grafiitti ja pyrolyyttinen hiili ovat hieman kiiltäviä, koska grafeenilevyjen johde-elektroneja on läsnä materiaalin pinnalla. Hiilimusta ja puuhiili taas ovat syvän mustia ja heijastamattomia, koska grafeenin keskimääräinen pinnan suuntainen pinta-ala on pieni. Hiilinanoputket ovat myös mustia, mutta pienen kokonsa takia yksittäinen hiilinanoputki on läpikuultava, katso kuva 11. Hiilinanoputkista on valmistettu ohutkalvoa, jonka adsorptio on hyvin pieni, eli kalvo on läpinäkyvä. Tällainen kalvo on kiinnostava materiaali sähköjohtavuutensa ja taipuisuutensa takia, siitä voitaisiin valmistaa esimerkiksi läpinäkyviä elektrodeja. (Grady, 2011)





*Kuva 11. Satunnaisesti asettuneita hiilinanoputkia (Whitwam, 2013).*

### 3.3.3 Lämmönjohtavuus

Lämpöliike aiheuttaa kiinteän aineen kiderakenteessa kidevärähtelyjä, jotka johtuvat atomien kiihtyvästä värähtelyliikkeestä niiden saadessa ylimääräistä energiaa. Kemiaallisesti kiderakenteeseen sidottu värähtelevä atomi saa kiderakenteen käyttäytymään jousen tavoin. Värähtelyliikkeen intensiteetti kulkee kiderakenteessa sidoksesta toiseen, yksi voimakkaammin värähtelevä atomi saa naapurinkin liikkumaan voimakkaammin ja saa energian siirtymään koko rakenteen alueelle. Jokaisella kiderakenteella on sille tyypilliset värähtelymoodit, joita kutsutaan normaalimoodeiksi. Kaksiatomisella kiderakenteella matalan aallonpitoisuuden moodia kutsutaan akustiseksi värähtelyksi; siinä atomit värähtelevät samassa vaiheessa tai samanaikaisesti. Korkean aallonpituuden moodia kutsutaan optiseksi värähtelyksi ja siinä kaksiatomisen kiderakenteen atomit värähtelevät usein eri vaiheessa tai muuten epäsymmetrisesti toisiinsa nähden. (Poole & Owens 2003)

Molekyyli­rakenteessa atomeilla on molekyyli­ryhmälle tyypilliset värähtelyn normaali­moodit ja tietyt molekyyli­ryhmät voidaan havaita ja löytää aineesta juuri näiden värähtely­moodien ansiosta. Tämän tyyppistä paikallista värähtelyä kutsutaan fononiksi, jonka energian arvo on  $\hbar\omega = hv$ , jossa  $v = \omega/2\pi$  (Poole & Owens 2003 s. 20) ja jota käytetään kvanttifysiikassa värähtelyn kvanttina. Kiderakenteessa esiintyy myös lateraalivärähtelyä, joka liikkuu rakenteessa kuljettaen energiaa kiderakenteen värähtelyn avulla. Tällaista värähtelyä on esimerkiksi ääni ja seismiset aallot. (Poole & Owens 2003)

Lämmönjohtavuus hiilinanoputkilla on mitattu olevan huoneenlämmössä 2000 - 10000 W/(mK), johtavuuden maksimin asettuessa 320 K lämpötilaan eli huoneenlämpöön. Maksimin jälkeen lämmönjohtavuus laskee noin 20 % jokaista 50 K kohden. (Grady 2011) Skaala eri nanoputkityyppien ja näytteiden koostumusten välillä on varsin laaja, esimerkiksi yksiseinäisten hiilinanoputkien bulkkinäytteelle on mitattu 200 W/(mK) lämmönjohtavuus, kun taas yksittäisten moniseinäisten hiilinanoputkien lämmönjohtavuus on mitattu olevan yli 3000 W/(mK). (Hone, 2004) Joidenkin teorioiden mukaan lämmönjohtavuuden pitäisi olla riippuvainen nanoputken pituudesta, sekä dispersiosta. Dispersion oletetaan vaikuttavan positiivisesti lämmönjohtavuuteen, kun taas esimerkiksi nanoputken suuri pituus hankaloittaa kunnollisen dispersion saavuttamista. Myös lämmönjohtavuuden riippuvuutta putken halkaisijasta on esitetty, mutta kiraalisuudella sen sijaan ei ole riippuvuussuhdetta lämmönjohtavuuteen. Lämpökerroin sen sijaan on selvitetty alhaisissa lämpötiloissa melko tarkkaan ja sen on todettu olevan lähellä grafiitin arvoja. (Grady 2011)

Materiaalirajojen kohdalla komposiitissa hiilinanoputki yleensä vuoro-vaikuttaa substraatin kanssa siten, että komposiitin lämmönjohtavuus laskee. Näin käy esimerkiksi silloin kun kahden materiaalin välinen lämpöliitos ei ole hyvä. Hiilinanoputken tapauksessa kunnollista lämpöliitosta on hyvin vaikea saada aikaan esimerkiksi polymeerin ja nanoputken välille. Tällöin lämpöä eristävästä polymeerista ei pääse lämpökuorma virtaamaan tehokkaasti hiilinanoputkeen, jota pitkin lämpö pääsisi kulkeutumaan materiaalin läpi, vaan se jää loukkuun materiaalien rajalle syntyvään lämpöresistanssiin. (Grady 2011)

Lämpöliitoksen laatu hiilinanoputkien välillä ei ole materiaalin lämmönjohtavuuden kannalta välttämättä kovin merkitsevä tekijä. Fononivärähtely on hiilinanoputken lämmönjohtavuuden määräävä fysikaalinen tekijä, mutta hiilinanoputkinäytteen rakenne on aina anisotrooppinen. Tästä syystä lämpö ei kulkeudu materiaalissa yhtä suoraviivaisesti kuin esimerkiksi metalleissa, vaan lämmön kulkeutumiseen kolmiulotteisessa kappaleessa vaikuttaa paitsi kappaleen makroskooppiset, myös molekyyli-tason ominaisuudet sekä kvanttifysiikan ilmiöt. Hiilinanoputken pienen koon takia fononin energiatasojen rakenne kvantittuu, eli hajaantuu alatasoiksi, mikä johtaa kvanttitason vuorovaikutuksiin vierekkäisten nanoputkien välillä, kuten esimerkiksi tunneleutumiseen. Jos materiaalin hiilinanoputki-osa voidaan valmistaa toistettavasti niin että dispersio ja nanoputkitäytteen laatu tukevat tunneleutumista, ei lämpöliitoksesta tarvitse huolehtia. (Hone, 2004)

Toinen haaste komposiitin käytölle on hiilinanoputken ja polymeerin suuri ero lämpölaajenemisen suhteen. Hiilinanoputki käyttäytyy lämmitessään kuten taivutettu grafiittilevy; lämpölaajenemista säätelee C-C liitos ja sen liikkumavara, ei niinkään geometrisen muodon isotrooppisuus. Tästä syystä hiilinanoputken lämpölaajeneminen on vain vähäistä, toisin kuin esimerkiksi epoksilla, joka on yleisesti komposiiteissa käytetty polymeeri. (Ruoff & Lorents, 1995)

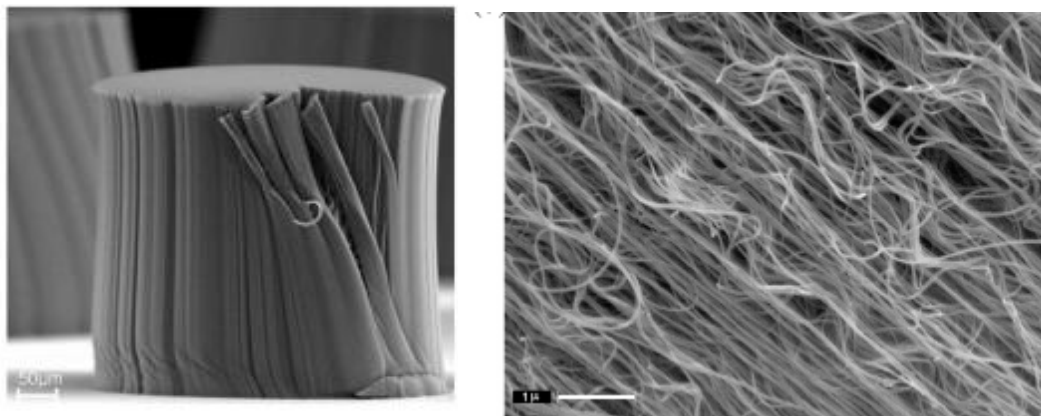
### 3.4 Polymeerikomposiitit

Hiilinanoputket ovat mittasuhteistaan halkaisijaansa verrattuna hyvin pitkiä. Niiden pituus voi olla joissain tapauksissa jopa senttimetrin luokassa, vaikka yleensä pituus on alle 1  $\mu\text{m}$ . Makroskooppisia hiilikuituja on käytetty polymeerin vahvistamiseen jo kymmeniä vuosia, joten assosiaatio hiilinanoputkien käyttämiseen samoihin tarkoitukseen on varmasti ollut helppo muodostaa. Normaali hiilikuitu ei kuitenkaan ole yksiraakeinen partikkeli kuten hiilinanoputki, vaan siinä hiiliryhmät ovat suuntautuneet pikemminkin sattumanvaraisesti. Toinen amorfisen hiilen muoto on hiilimusta, jota myös käytetään yleisesti polymeerin täyteaineena. (Grady 2011)

Polymeerimateriaalilla ja hiilinanoputkilla on yllättävän paljon yhteistä. Polymeerit ovat kiinnostavia monien sovellusten kannalta niiden molekyylin ketjurakenteen ja uniikkien ominaisuuksien takia. Hiilinanoputken uniikkeihin ominaisuuksiin kuuluu käsittämättömän pieni koko ja ontto rakenne, jotka ovat monessa tapauksessa hiilinanoputkien kiinnostavuuden takana. Niiden molekyyliarakenteessa on myös paljon samaa; esimerkiksi kaupallisesti saatavan yksiseinäisen hiilinanoputken pituus on samassa kokoluokassa kaupallisesti saatavan polyetyleenimolekyylin pituuden kanssa. Molempia voidaan laimentaa liuokseen, vaikka kuivuessaan polymeeri muodostaa sileän ja hiilinanoputki huokoisen kalvon. Bulkkimateriaalina ne tietenkin käyttäytyvät aivan eri tavoin; hiilinanoputkella ei ole sulaa faasia, kun taas polymeeriä voidaan sulassa olotilassa käsitellä kuten nestettä. Polymeeri on useimmiten sähkön- ja lämmöneriste, hiilinanoputki on johde molemmille. Polymeerimateriaali on yksikköhinnaltaan halpaa, hiilinanoputket taas ovat vieläkin hyvin kalliita. Molempia voidaan syntetisoida reaktiivista ainetta sisältävästä kaasusta kiinteän katalyytin avulla. (Grady 2011) Lista jatkuu ja jatkuu, mutta pääasia on, että niissä kohdissa, joissa näillä materiaaleilla ei ole yhteistä nimittäjää, ne kuitenkin täydentävät toisiaan hienosti monia mielenkiintoisia sovelluksia ajatellen.

Nanomittakaavassa tarkasteltuna hiilinanoputket esiintyvät kasautuneena muutaman putken ryhmiksi minimietäisyydelle toisistaan akselit samaan suuntaan, kuten kuvassa 12. Nämä niput syntyvät, koska hiukkaset asettuvat aina pintaenergian suhteen alhaisimpaan käytössä olevaan olotilaan, aivan samoin kuin alkuaineen atomit muodostavat mielellään yhdistemolekyyliä saavuttaakseen stabiilin olotilan. Mikrometrimittakaavassa hiilinanoputkiniput tapaavat asettua suuremmiksi agglomeraateiksi, jotka muistuttavat hieman lankakerää tai kerimätöntä lankavyvyhtiä. Makroskaalassa hiilinanoputkimateriaali näyttää taas epäsäännöllisiltä hiukkasilta, toisin sanoen jauheelta. Useimmisissa sovelluksissa hiilinanoputkien käyttämisen edellytyksenä on kuitenkin putkien irrot-

taminen toisistaan ja kunnollisen hajonnan saavuttaminen eli nanoputkien asettuminen tasaisesti jakautuneesti lopputuotteeseen. (Grady 2011)



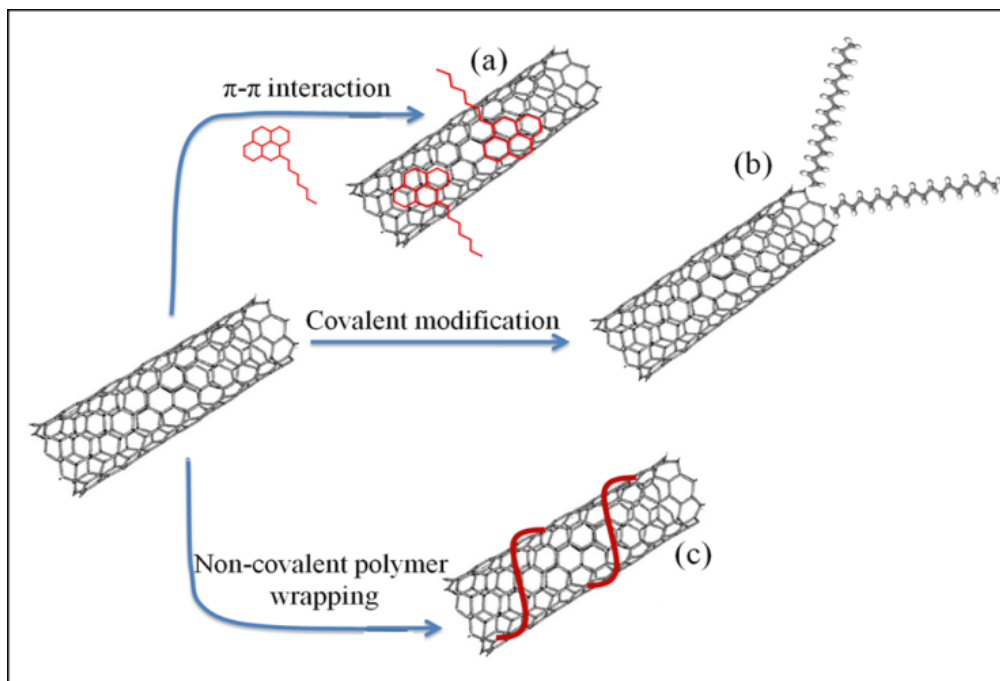
**Kuva 12.** Vasemmalla hiilinanoputkinippu (muokattu *Helping Carbon Nanotubes* 2007) ja oikealla suunnattuja hiilinanoputkinippuja (muokattu *Terrones & Terrones* 2003).

Polymeerikomposiitin valmistamista varten hiilinanoputkimateriaali pitää erotella sekä mikro- että nanomittakaavassa, muuten niiden käytöstä odotettu hyöty ei pääse toteutumaan. Mekaanisia ominaisuuksia käyttävissä sovelluksissa agglomeroituminen johtaa nanoputkien lipsumiseen toisiaan vasten, jolloin niiden ja ympäröivän polymeerimatriisin välille ei muodostu haluttua lujaa tartuntaa. Sähköisiä ominaisuuksia käyttävissä sovelluksissa halutaan käyttää mahdollisimman pieniä määriä johtavaa täyteainetta sekä kustannus- että materiaalin muokattavuussyistä, mutta agglomeroituminen estää vain nanoputkien asemoimisen tiettyyn suuntaan matriisissa. Nanotason aggrekoituminen voi jopa edesauttaa johtavan polun muodostumista materiaalin päästä päähän, jolloin kunnollisen hajonnan saavuttaminen on tärkeää vain mikrotasolla. (Grady 2011)

Funktionalisointi on prosessi, jossa hiilinanoputki altistetaan kemialliselle reaktiolle, joka mahdollistaa kovalenttisen sidoksen muodostumisen nanoputken ja polymeerin välille. Hiilinanoputkien reaktioherkkyydessä ei juurikaan ole eroja eri tyyppien välillä. Hiilen tapauksessa erot eri nanorakenteiden välillä syntyvät rakenteen kaareutuman jyrkkyydestä ja atomirakenteen poikkeamasta kuusikulmiosta siten, että mitä suurempi jyrkkyys tai poikkeama, sitä reaktiivisempi partikkeli. Tästä syystä fullereeni on reaktiivisempi kuin hiilinanoputki, joka puolestaan on reaktiivisempi kuin grafeeni. Hiilinanoputken päätykappaleet ovat reaktiivisempia kuin sen kyljet ja defektejä sisältävät putket funktionalisoituvat helpommin kuin virheettömät putket. Kapeammat nanoputket ovat myös reaktiivisempia kuin halkaisijaltaan suuremmat putket, mutta yleensä päätyjen ja vaipan välinen ero on kokoluokaltaan tätä merkittävämpi. (Grady 2011)

Funktionalisointi helpottaa nanoputkien erottelemista ja erillään pysymistä prosessoinnin aikana, sekä tarjoaa polymeerille lujan tartunnan muuten sileään pintaan. Tähän tarkoitukseen käytetään erilaisia happoja yhdessä korkean lämpötilan ja ultraäänisekoitusta. Käsittelyn on todettu lyhentävän hiilinanoputkia merkittävästi, sekä aiheuttavan nanoputkien pintaan rakennevirheitä, joihin parempi tarttuminen perustuu. Muut funktionalisointimenetelmät käyttävät esimerkiksi fluorikaasua tai litiumia nestemäisessä ammoniakissa, sekä hiilinanoputken päällystämistä polymeerillä elektrolyyttisesti. Sähköjohtavuutta tarkasteltaessa käytetään usein indikaattorina perkolaatiota, eli pitoisuuden vaikutusta johtavuuteen. Funktionalisointi yleisesti ottaen parantaa dispersiota, mikä puolestaan pienentää perkolaatiokynnystä. Mutta funktionalisointi myös vähentää reagglomeroitumista, mikä taas yleisesti ottaen nostaa perkolaationkynnystä. Tästä syystä funktionalisoinnin vaikutus materiaalin johtavuuteen on täysin tapauskohtainen ja riippuu myös materiaalin seostuksen jälkeisistä käsittelyistä vähintään yhtä paljon kuin itse funktionalisoinnista. (Grady 2011) Dispersio kasvaa myös joissakin tapauksissa hiilinanoputkia douppaamalla. Esimerkiksi boori-doupatut hiilinanoputket saavuttavat neitseellisiä paremman dispersion polymeerimatriisissa. Lisäksi ne parantavat nanoputkitransistorin hyötysuhdetta ja varauksenkuljettajien liikkumista nanoputken ja polymeerin välillä. (Yu et al. 2014)

Funktionalisoitujen nanoputkien pintaan voi kiinnittyä polymeeriä rakentamalla siihen kiinni (*graftin to*) tai rakentamalla siitä lähtien (*grafting from*). Rakentamalla polymeeri muualla ja kiinnittämällä se myöhemmin hiilinanoputkeen päästään kiinni *grafting to* -menetelmään, jossa yleensä käytetään reaktiivisia pääty-ryhmiä kiinnityspaloina polymeerin ja nanoputken välillä. *Grafting from* -metodissa monomeerit polymerisoituvat nanoputkesta ulospäin ja muodostavat kasvaessaan sidoksen nanoputken pinnan kanssa. (Grady 2011) kuvassa 13 on esitetty havainnekuvat eri kiinnittymistavoista. Funktionalisoinnista käytetään myös nimitystä pintarakenteen modifioiminen, mikä kuvastaa merkitystä oikeastaan funktionalisointi -termiä paremmin. Mutta kirjallisuudessa funktionalisointi on niitä harvoja termejä, jotka esiintyvät konsistentisti sekä kemian- että materiaalitekniikan teoksissa, joten käytämme sitä. Joka tapauksessa polymeerikerroksen kasvattamisella nanoputken pinnalle tavoitellaan parantunutta adheesiota ja dispersiota nanoputken ja ympäröivän polymeerin välille lopullisessa komposiitissa (Grady 2011).



**Kuva 13.** Polymeerin kiinnittyminen hiilinanoputken pintaan: a)  $\pi$ - $\pi$  sidosten vuorovai-  
kut, b) kovalentti sidos ja c) kääriytyminen (Ghoushary & Gupta 2011).

Hiilinanoputken ulkopinnalle voi kiinnittyä polymeeri myös adsorptiolla. Joissain yhteyksissä tästä ilmiöstä käytetään termiä ei-kovalenttinen sidos. Polymeeri kiinnittyy hiilinanoputkeen laimeassa liuoksessa. Erityistä tässä käyttäytymisessä on se, että kiinnittyminen nanopartikkeliin muuttaa polymeerin ketjurakenteen muotoa erilaiseksi verrattuna makropartikkeliin kiinnittymiseen. Nanopartikkeliin kiinnittynyt polymeeri reagoi adsorption jälkeen helpommin muidenkin pintojen kanssa. (Grady 2011)

Nanopartikkelien sekoittamiseksi polymeeriin on tarjolla neljänlaisia tapoja: sekoittaminen monomeeriin ja polymerisointi, sekoittaminen nesteeseen liuenneeseen polymeeriin ja nesteen haihduttaminen, sekoittaminen nesteeseen, johon on sekoitettu myös polymeeri ja nesteen haihduttaminen sekä sekoittaminen monomeeriin, johon nanopartikkeli diffundoituu ja polymerisaatio. Ensimmäisessä ja viimeisessä tapauksessa voidaan monomeerissä käyttää liuotinta parantamaan dispersiota. Nanopartikkelin sekoittamisessa täytyy huomata, että alhaisen viskositeetin nesteissä hiilinanoputkien lisääminen joko liuottimen kanssa tai ilman ei yksin riitä aikaansaamaan kunnollista dispersiota ilman ulkopuolisen energian lisäämistä. Energia voidaan liuokseen siirtää ultraäänisekoittimella tai mekaanisella sekoittamisella. Hiilinanoputkien ja polymeerin tapauksessa myös kiinteän olomuodon sekoittaminen on mahdollista. (Grady 2011)

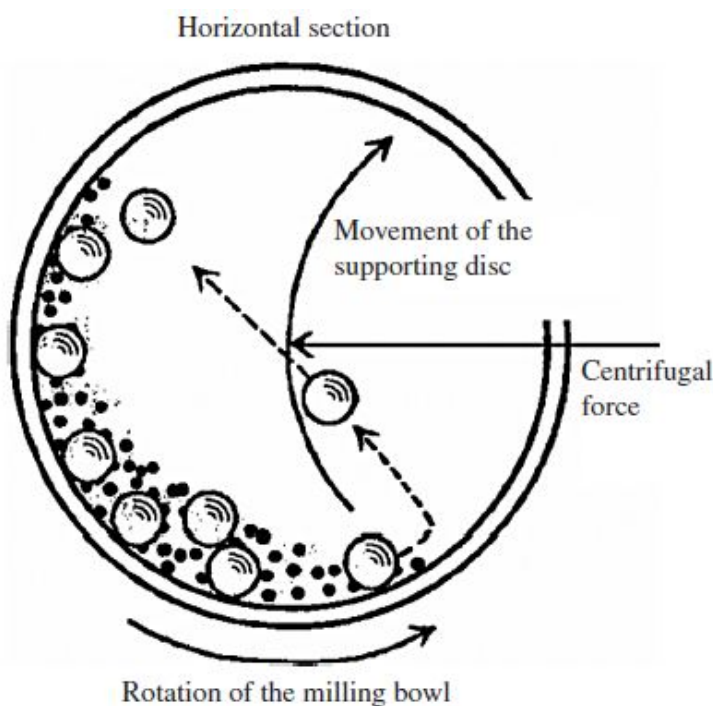
Alhaisen viskositeetin neste-ympäristössä sekoitettaessa on kyse prosessista, jossa kynnysenergia on ylitettävä ennen kuin merkittävää sekoittumista tapahtuu. Hiilinanoputken ja liuottimen väliset reaktiot ovat ensimmäisessä vaiheessa merkityksettömiä, sen

sijaan tulisi keskittyä kunnollisen dispersion aikaansaamiseen. Prosessin toisessa vaiheessa, jossa estetään nanoputkien uudelleen agglomeroituminen, taas juuri nanoputken pinnan ja liuottimen väliset reaktiot ovat avainasemassa. Mekaaninen seostaminen alhaisen viskositeetin ympäristössä taas tulee kysymykseen erityisesti silloin, kun korkean viskositeetin menetelmät, kuten sulasekoittaminen, eivät ole käytännöllisiä. Varsinkin ultraäänisekoitus on havaittu hyväksi keinoksi saada agglomeraatit irrotettua ja saada aikaan hyvä dispersio. Korkean viskositeetin ympäristössä sekoittaminen tarkoittaa käytännössä sulasekoitusta. Sulan polymeerin liikuttaminen aiheuttaa seokseen korkeat leikkausvoimat, mikä aikaansaa nanoputkien hyvän dispersion seoksessa. Korkean leikkausvoiman ympäristö on myös kiinteän olomuodon sekoittaminen esimerkiksi kuulamyllyssä. Korkean leikkausvoiman tekniikat ovat helppoja skaalata ylöspäin ja niitä on käytössä polymeeriteollisuudessa jo valmiiksi, joten se on houkutteleva vaihtoehto liuottimeen sekoittamiselle. Korkeista leikkausvoimista johtuen nanoputkien pituus kuitenkin yleensä kärsii, aivan kuten ultraäänisekoituksessakin. (Grady 2011)

Elektroniikkateollisuuden kannalta kiinnostavimpia ovat kuitenkin menetelmät, joilla työstetään polymeerikomposiittia sellaisessa muodossa, jossa se voidaan siirtää helposti lopputuotteeseen, esimerkiksi valettuun koteloon tai rullalta-rullalle kalvoon. Tärkeintä seostustekniikan valinnassa on kuitenkin, lopputuotteeseen nähden sopiva kustannus-saanto -suhde, riittävä dispersio ja reagglomeraation estäminen, sekä tuotantomääriin sopiva skaalautuvuus. Seostusmenetelmistä yleisesti käytössä ovat ruuvisekoituksella varustettu ekstruuderit, sulasekoitus ja vapaa- tai muottivalu, pulverisekoitus ja sintraaminen. (Grady 2011)

Planetaari-kuulamylly on laite, jota käytetään kiinteän aineen mekaaniseen seostamiseen. Se koostuu seostusastiasta ja kiinnityslevystä, jotka molemmat pyörivät eri suuntaan. Astia on kiinnitetty pyörivän alustan laidalle, jolloin astiaan kohdistuva liikevoima ja astian oman akselinsa ympäri pyöriminen yhdessä aiheuttavat astian sisällä mielenkiintoisen tilanteen. kuvasta 14 selviää voimien keskinäinen vaikutus seostusastian sisältöön. Astiaan ladataan seostetavien aineiden kanssa teräskuulia, jotka välittävät tarvittavan mekaanisen voiman näytteeseen. Näytepartikkeleihin kohdistuva voima murtaa ne mikrotasolla, jolloin aineiden atomirakenteen yhdistyminen on mahdollista. Metallien tapauksessa kylmähitsautuminen on merkittävin yksittäinen reaktio, joka mekaanisessa seostuksessa ilmenee; hiilipohjaisilla materiaaleilla kemiallisilla olosuhteilla ja partikkelien fragmentoitumisella on enemmän vaikutusta. Mekaanisen seostuksen hyvä puoli on, että sillä voidaan valmistaa nanokiteisiä materiaaleja makrokiteisistä materiaaleista sekä seostaa kiinteässä olomuodossa olevia aineita ilman nestemäisen kemian tekniikoita. Huono puoli on, että näytteeseen päätyy helposti kontaminaationa happea ja ilmaperän kaasuja sekä seostusastian ja kuulien materiaalia, joka useimmiten on rauta tai teräs. Ilmakehäkaasujen pääsemistä näytteeseen voidaan vähentää lataamalla astia aina inertin suojakaasun ilmakehässä ja käyttämällä tiivistettyä sekoitusastian ja kannen välissä. Prosessin pituudella on näyteainekohtainen takaraja, sillä mylly siirtää näytte-

seen tehokkaasti energiaa kineettisen energian muodossa. Se osa energiasta, joka ei pysy sitoutumaan näytteeseen, vapautuu systeemiin lämpönä. Kun näytteen seostumisreaktio on kulkenut päätökseen, kaikki lisäenergia vapautuu lämpönä, joka alkaa vahingoittaa näytettä noustessaan ainekohtaisen kestävyuden yläpuolelle. Korkeille lämpötiloille herkkiä materiaaleja tulisikin testata huolellisesti ennen seostamista ja määrittää prosessiparametrit aina herkimmän aineen mukaan. (Cao)



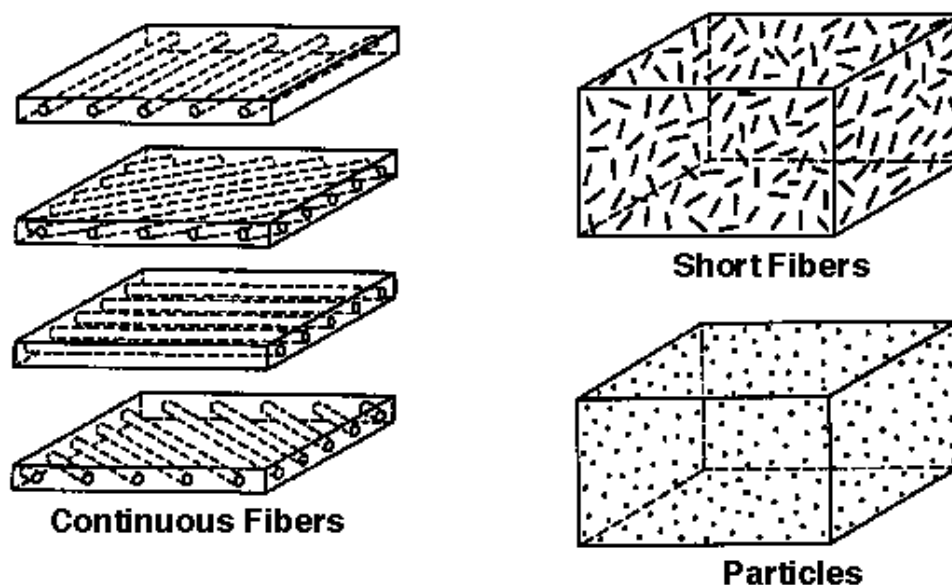
**Kuva 14.** Kuulamylllyn toimintaperiaate; liikevoiman energian kohdistuminen reagoiviin aineisiin (Cao).

### 3.4.1 Komposiitin ominaisuudet

Hiilinanoputket vaikuttavat polymeerikomposiitin ominaisuuksiin monilla tavoin. Pelkästään komposiitin tyyppi määrää osan ominaisuuksista. Pääasiallisesti komposiitteja on kahdenlaisia: matriisi- ja laminaarikomposiitteja, katso kuva 15. Matriisirakenteessa vahvisteaine on tasaisesti sekoittunut täyteaineeseen, mitä tasaisemmin jakautunut vahvisteaine, sitä parempi lopputulos. Laminaarirakenteessa vahviste ja täyteaineet asetetaan kerroksittain, jolloin rakenne on erilainen eri suunnista tarkasteltuna. Eri rakenteet sopivat eri käyttötarkoituksiin: laminaarirakenne jäykistävään rakenteeseen ja matriisirakenne esimerkiksi sähkönjohtavan polymeerikomposiittiin. Matriisirakennekin voi olla suuntautunut ja sikäli erilainen eri suunnista tarkasteltuna; esimerkiksi suunnatuista

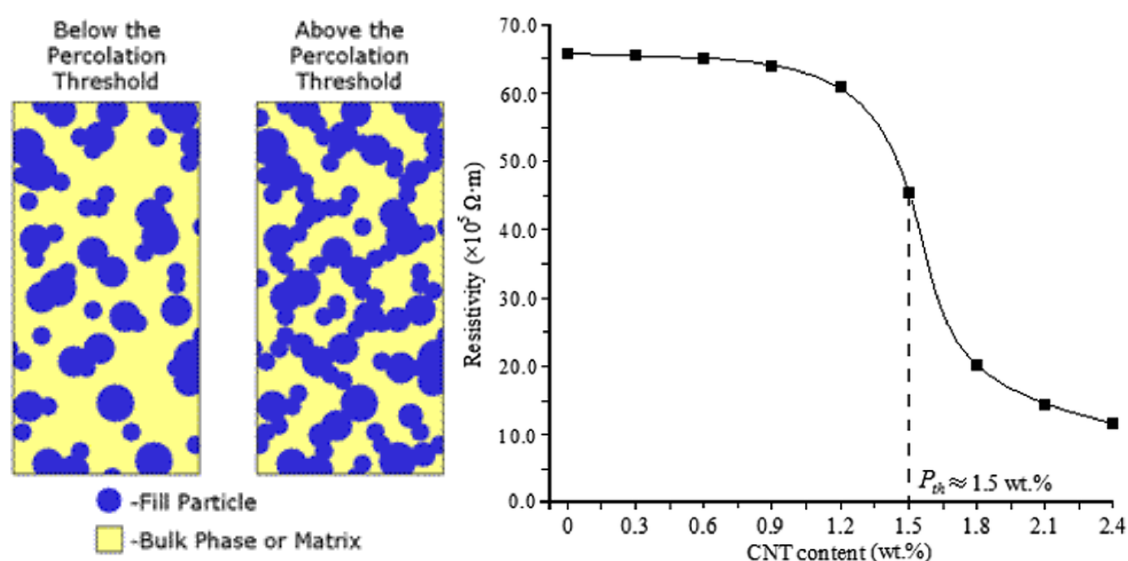


hiilinanoputkista polymeeritäytteessä voidaan valmistaa komposiitti, joka johtaa yhteen suuntaan, mutta ei toiseen, pitkien kuitujen suuntautuneen johtavuuden takia. (Grady 2011)



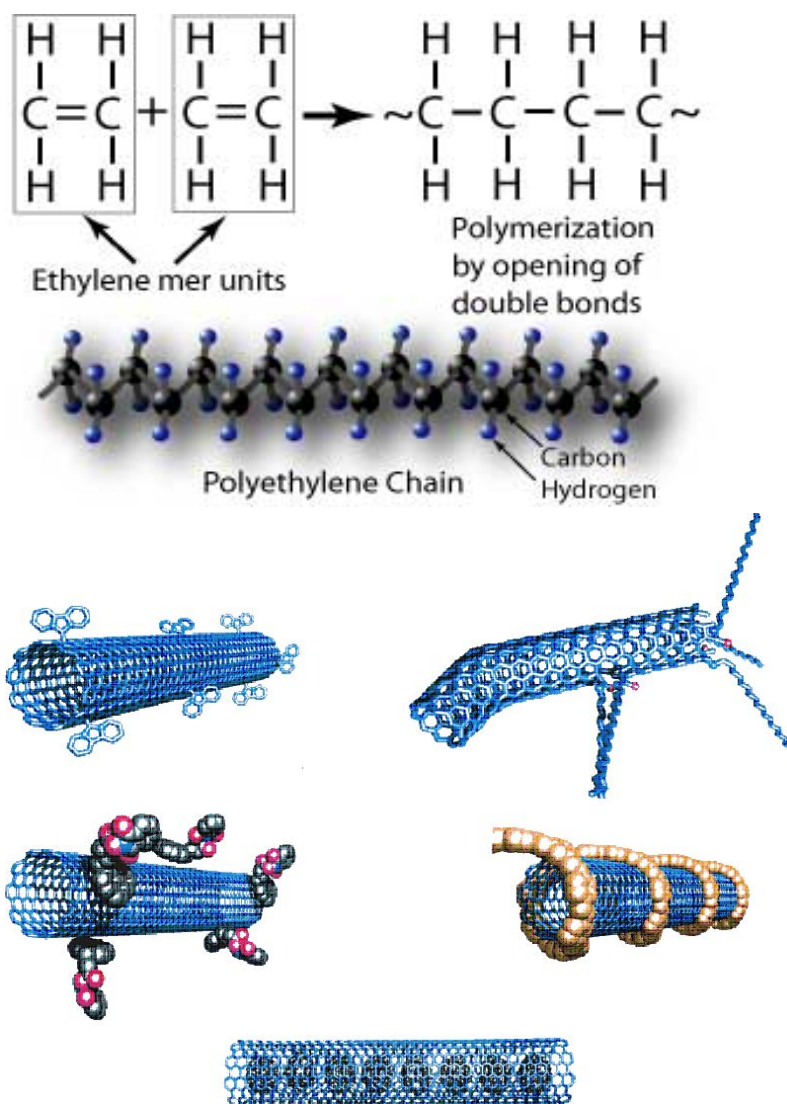
*Kuva 15. Pääasialliset komposiittityypit: laminaari- ja matriisikomposiitti (Eastman).*

Sähköä johtavien komposiittien yhteydessä käytetään yleisesti perkolaatioteoriaa selittämään komposiitin käyttäytymistä. Johtavat partikkelit muodostavat ympäröivään eristävään materiaaliin johtavia polkuja, joita pitkin varaus pääsee kulkemaan materiaalin pintojen välillä, kuten Kuvassa 16. Johtavien partikkelien osuudella komposiitista on tyypillisesti suunnilleen lineaarinen suhde komposiitin johtavuuteen. Perkolaatiokäyrässä on minimitaso nollassa ja tietty maksimitaso, jonka saavutettuaan komposiitin johtavuus ei enää kasva, vaikka partikkelien osuutta seoksesta lisättäisiinkin. Perkolaatiopiste on se arvo, jossa komposiitti alkaa ensimmäisen kerran johtaa. Siitä voidaan lukea partikkelien minimimäärä, jolla komposiitti saadaan johtamaan. Käyrästä voidaan lukea myös se täyteainepitoisuus, joka riittää maksimijohtavuuden saavuttamiseen. Perkolaatiokäyrää voidaan käyttää myös hiilinanoputkien dispersion mittaamiseen matriisikomposiitissa. (Grady 2011) Yleensä tutkittaessa materiaalin johtavuutta, näytteestä mitataan resistanssia. Näin on tehty myös kuvan 16 esimerkkitapauksessa, jolloin käyrän normaalitaso vasemmalla puolella ilmaisee korkeaa resistanssia, eli näyte ei johda. Näyte alkaa johtamaan näytteen 1,5 w% kohdalla ja johtavuus alkaa tasaantua näytteen 2,4 w% kohdalla. Ennen pitkää johtavuuskäyrä kääntyy takaisin vaakatasoon, koska komposiitin täyteaineen pitoisuuden saavutettua kyllästyspisteen, johtavuuden määrää täyteaineen ominaisjohtavuus täyteaineen pitoisuuden sijaan.



**Kuva 16.** Vasemmalla johtavien polkujen muodostuminen komposiitissa (*Specialty composites*), oikealla esimerkki perkolaatiokäyrästä: resistanssin suhde hiilinanoputkipitoisuuteen. Perkolaatiopiste on ilmaistu kuvaajassa katkoviivalla. (Shang et al 2015).

Molekyylitasolla kiinteiden partikkeleiden lisääminen polymeerimolekyylien sekaan aiheuttaa aina muutoksia polymeerin ketjurakenteen muodostumisessa. Kuvassa 17 on esitetty polymeerin ketjurakenne ja sidostyypit, joilla polymeeri voi kiinnittyä hiilinanoputkeen. Ketjurakenteen muoto eli polymeerin konfiguraatio muuttuu koska kiinteään kiderakenteen omaavalla pinnalla on erilainen pintaenergia ja siten läpäisevyys kuin polymeerillä. Polymeerin ketjurakenteessa päiden funktionaalisilla ryhmillä on erilainen vapaan energian taso kuin toistuvalla meeri-osalla, mistä johtuen polymeeriketjun vuorovaikutus partikkelin kanssa ei ole samanlaista läpi aineen, mikä vuorostaan muuttaa entistä enemmän polymeerin molekyylirakennetta. Amorfisen ja osakiteisen polymeerin kohdalla tulee myös huomata, että hiilinanoputket asettuvat seostuksessa helpoiten polymeerimassan pintaosiin ja vaikuttavat siksi pinnan ominaisuuksiin voimakkaasti. Kiiteisellä polymeerillä, jossa kiteytymispisteitä esiintyy normaalistikin, hiilinanoputket vaikuttavat kiteytymiseen kahdella tapaa. Kiteytymisnopeus ja kasvusuunnan ennustettavuus muuttuvat hiilinanoputkien lisäämisen myötä, mikä puolestaan vaikuttaa raekoon ja -muotoon. Hiilinanoputket toimivat myös kiteytymispisteinä, mikä vaikuttaa kasvavan kiteen ominaisuuksiin. (Grady 2011)



**Kuva 17.** Yllä esimerkki polymeerin ketjurakenteesta (Polymer structure), alla polymeerin ja hiilinanoputken vuorovaikutustapoja (Huyen 2011).

Yleisesti ottaen hiilinanoputken pituus ja halkaisija eivät vaikuta komposiitin ominaisuuksiin niin merkittävästi kuin täyteaineen pitoisuus. Tästä syystä komposiitilla, joka on valmistettu nanoputkia lyhentävällä menetelmällä, saattaa olla vertailukelpoiset ominaisuudet pidempiä nanoputkia sisältävään komposiittiin verrattuna. Tämä johtuu pitkälti siitä, että suuri osa vuorovaikutuksesta komposiitissa tapahtuu toistuvan yksikön tai heksagonaalisen hiilisidoksen kokoluokassa. Hiilinanoputken tyypillinen pituus ja kaareutuma ovat huomattavasti suurempia kuin tämä vuorovaikutuspituus. On kuitenkin kaksi tapausta, jossa nanoputken geometrialla on merkittävä vaikutus komposiitin ominaisuuksiin; nämä ovat kääriytyminen sekä kiteytyminen suuntariippuvaisissa järjestelmissä, katso Kuva 13. Kääriytyminen viittaa tiettyjen polymeerien taipumukseen kietoutua hiilinanoputken ympärille heksagonaaliseen konfiguraatioon. Ainoastaan hyvin pienen halkaisijan hiilinanoputket aikaansaavat tämän käyttäytymisen, mutta se on var-

sin hyödyllinen ilmiö. Kiteytymisen tapauksessa kiinteä partikkeli käynnistää polymeerin kiteytymisen suorassa kulmassa partikkelin pintaan nähden eli suorassa kulmassa nanoputken akseliin, mikä hyvin pienen halkaisijan nanoputkien kohdalla aikaansaa mielenkiintoisia morfologioita. (Grady 2011)

Dispersiolla eli nanopartikkelien tasaisella jakautumisella on merkittävä osuus komposiitin ominaisuuksiin. Maksimaalinen jakautuminen edellyttää sekä molekyylitason että partikkelitason erottumista, toisin sanoen hiilinanoputkien muodostamat ryppäät on saatava aukeamaan ja hiilinanoputket irtomaan toisistaan, sekä näiden nanoputkikimppujen muodostamat makroskooppiset partikkelit on saatava hajoamaan. Lisäksi kun dispersio on kerran saavutettu, tulisi reagglomeraatio pystyä välttämään. Joissain harvoissa tapauksissa, kuten sähköjohtavuudessa, agglomeraattien muodostuminen ei vaikuta fysikaaliseen ominaisuuteen negatiivisesti, mutta yleisesti ajatellaan, että korkea dispersioaste johtaa korkeampiin mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten lujuuteen ja kovuuteen. Tasainen jakautuminen edistää rasituksen tasaista jakautumista materiaaliin, jolloin yksittäisen pisteen kuormitus materiaalissa jää keskimääräisesti alhaisemmaksi kuin epätasaisessa jakautumisessa. Myös täyteaineen ja matriisin välinen sidos kokee vähemmän rasitusta, kun rasitus jakautuu tasaisesti läpi materiaalin, jolloin adheesio suhteellinen merkittävyys vähenee. (Grady 2011)

Paitsi kunnollinen dispersio, myös kuidun kunnollinen kastuminen ja adheesio vaikuttavat fysikaalisiin ominaisuuksiin ratkaisevasti. Ilman kovalenttista sidosta polymeerin ja hiilinanoputken välillä polymeeri voi liukua paikoiltaan nanoputken sileän pinnan suuntaisesti. Lipsuminen oletetaan olevan tärkein syy myös nanoputki-agglomeraattien heikompaan vetolujuuteen polymeerikomposiitissa, tällöin nanoputket eivät ole tarrautuneet toisiinsa kiinni vahvoin sidoksin. Agglomeroituminen onkin sähköstaattisten voimien aiheuttamaa ja agglomeraattia pitävät koossa heikot sidokset. Samantapaisesti moniseinäiset hiilinanoputket voivat lipsua rasituksessa siten, että putken kerrokset liukuvat pois paikoiltaan. Kovalenttinen sidos polymeerimatriisin kanssa saadaan aikaan funktionalisoimalla nanoputket. (Grady 2011)

Hiilinanoputkien suuntautuneisuus vaikuttaa myös komposiitin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Hiilinanoputkilla on luontainen taipumus suuntautua magneetti- ja sähkökentissä kentän suuntaan, sekä vetojännityksessä vedon suuntaan. Mielenkiintoista tässä on, että magneettikentässä myös hiilinanoputkien reagglomeroituminen vähenee suorassa kulmassa kentän suuntaan nähden, kun taas sähkökentässä reagglomeroituminen kasvaa suorassa kulmassa kentän suuntaan. Magneettikentän tapauksessa on kyse van der Waalsin voimien pienenemisestä hiilinanoputkien välillä, sähkökentällä vaikutus on päinvastainen. Vetojännitys vaikuttaa hiilinanoputkiin, koska vetojännityksessä aine käyttäytyy hetkellisesti hieman samaan tapaan kuin virtauksessa, jolloin pitkänomaiset kuidut suuntautuvat virtauksen mukaan. Aivan samoin vetojännityksessä kuidut suuntautuvat jännityksen suuntaan, jos niitä ympäröivä matriisi sen sallii. (Grady 2011)

Yleisesti voidaan sanoa, että komposiitin lujuus kasvaa hiilinanoputkien määrän kasvaessa; siitä tulee kovempi ja paremmin kulutusta kestävä. Liian suuri nanoputkipitoisuus taas tekee komposiitista hauraan. Johtavuus saavutetaan pienillä hiilinanoputkien pitoisuuksilla, jopa alle 1 %, jos matriisin ja täyteaineen liitos saadaan lujaksi ja tiiviiksi. Tämä vaatii usein monivaiheisten seostusteknikoiden käyttöä. Pienillä täyteaineen pitoisuuksilla johtuminen tapahtuu tunnelloitumalla, kun taas suurilla pitoisuuksilla hiilinanoputkien välisen kontaktin laatu aiheuttaa kontaktiresistanssia, joka huonontaa johtavuutta. Molempiin johtumismekanismeihin liittyy johtavuuden suora riippuvuus johtavien partikkelien välisestä etäisyydestä ja siten täyteainepitoisuudesta. Samoin molempien on todettu olevan suoraan verrannollisia nanoputkien pituuden kanssa. Polymeerin valinta ei ole kriittistä johtavuuden kannalta, vaikka molekyylin ominaispainolla on todettu olevan vaikutusta perkolaatiopisteeseen. Ero on merkittävä, muttei oleellinen, sillä polymeerin valintaan komposiitissa vaikuttaa enemmän käyttökohteen ja valmistustekniikan vaatimukset, sekä raaka-aineen hinta. (Grady 2011)

## 4. HYÖDYNTÄMINEN TÄLLÄ HETKELLÄ

### 4.1 Elektroniikan komponentit

Elektroniikka on perinteisesti ollut tekniikan ala, jossa komponenteilla on suurempi painoarvo kustannuksissa ja suunnittelussa kuin kokonaisprosesseilla. Mikroelektronikan vallankumouksen sekä tietokoneiden ja mobiililaitteiden määrän räjähdysmäisen kasvun seurauksena yksittäisen komponentin painoarvo ja kustannusmerkitys on muuttunut pienemmäksi, komponentista on tullut kulutustavaraa. Laitekokonaisuuden kannalta yksittäisen komponentin tulee nykyisin kattaa useita toimintoja ja suunnittelussa keskitytään suoritustehon lisäämisen sijaan ehkä enemmän energian kulutuksen hallintaan ja yhtenäisen kokonaisuuden toimivuuteen. Tästäkin syystä komponenttien kehityksessä katsotaan kohti uusia funktionaalisia materiaaleja, joista toivotaan mullistavia ominaisuuksia ja entistä parempaa käytettävyyttä. Hiilinanoputkia voidaan käyttää monen erilaisen komponentin materiaalina, tai ainakin osana sitä. Joissain tapauksissa saavutetut hyödyt olisivat huomattavia, jos valmistusmenetelmien haasteet vain saadaan ratkaistua.

#### 4.1.1 Johtimet ja superkondensaattorit

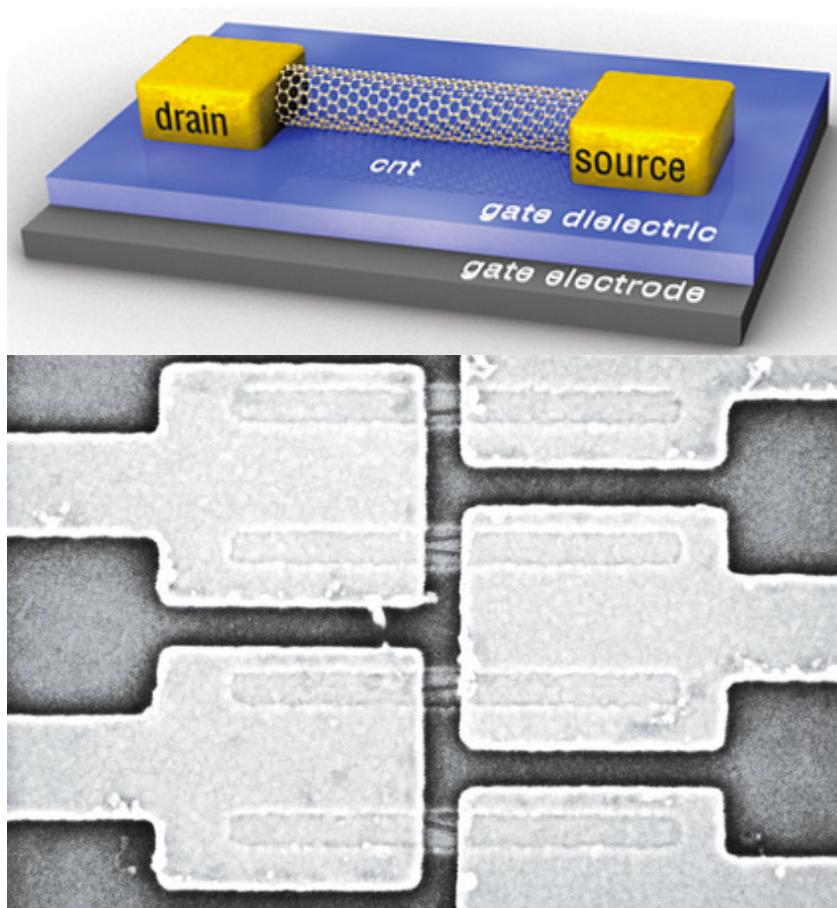
Johtimet ovat ehkä tärkein sovellus, jossa hiilinanoputkia voidaan hyödyntää elektroniikkateollisuudessa. Johtimet ovat kaiken alku ja juuri elektroniikassa ja mikroelektronikan myötä niiden tulisi olla pienempiä ja tehokkaampia kuin koskaan. Suunnatuista moniseinäisistä hiilinanoputkista on valmistettu johdin, jonka litium-ioni -akussa todettu johtamiskapasiteetti on noin kaksinkertainen tällä hetkellä käytettyyn grafiittijohtimeen verrattuna. (Welna et al. 2011) Yksittäisen hiilinanoputken johtavuus ylittää kuparinkin, ongelma hiilinanoputki-elektrodin kohdalla on yhtenäisen rakenteen valmistaminen siten, ettei rakenteeseen jää epäjatkuvuuskohtia ja niin suuria tyhjiä välejä, ettei tunneloituminen riitä korvaamaan galvaanista yhteyttä. Kahden hiilinanoputken väliin on äärimmäisen haastavaa luoda johtava liitos, saati sitten makroskooppisen hiilinanoputkirakenteen tapauksessa. Silti hiilinanoputkien käyttäminen johdemateriaalina on lupaa-

vaa, koska liitoksen ei tarvitse edes olla sata prosenttisen johtava riittääkseen useimpiin käyttötarkoituksiin. Tästä syystä bulkkimateriaalista valmistetut painopastat ja kuitunauhat kelpaavat moniin sovelluksiin sellaisenaan jo nyt.

Tosin joitakin tulevaisuudessa ehkä paljonkin käytettäviä sovelluksia varten tutkimustyötä on vielä tehtävä. Superkondensaattoreissa voi olla vastaus ainakin osittain korvaamaan harvinaisista ja ympäristölle vaarallisista aineista valmistettuja akkuja. Esimerkiksi puettavaan elektroniikkaan tarkoitettua hiilimateriaalilla päällystetystä kankaasta valmistetuista kondensaattoreista on olemassa lupaavia tutkimustuloksia energian varastoinnista. (Yu et al. 2013) Vielä suurempi energiatiheys on saavutettu tutkimuksessa, jossa tähdättiin sähkökemialliseen superkondensaattoriin käytettäväksi langattomissa laitteissa tai jopa ajoneuvoissa. Tutkimusryhmä esitti myös mielenkiintoisen ajatuksen grafeenin, hiilinanoputkien ja polymeerin yhdistämisestä komposiittikennostoksi kondensaattoria varten. (Cheng et al. 2013)

#### 4.1.2 Transistorit

Kun hiilinanoputki asetetaan sähkökenttään, jonka suunta on suorassa kulmassa sen akseliin nähden, nanoputken molemmista päistä säteilee elektroneja. Tämän ilmiön nimi on *field emission* ja sitä hyödynnetään yleisesti kyseisen tyyppisissä transistoreissa (FET). Hiilinanoputkista valmistettuja FET:en etuna olisi entistä pienempi koko ja virrantarve, myös kynnysjännite on hiilinanoputkilla todella alhainen. (Poole & Owens 2003) FET:ä käytetään tietotekniikassa kaikkialla; se on perustavanlaatuinen kytkinrakenne, jolle nykyisen elektroniikan logiikka pitkälti perustuu. Pienimmillään kyseessä on eristävälle kerrokselle rakennetun kahden johdinviihan väliin asetettu yksittäinen puolijohtava hiilinanoputki, joka toimii kytkimenä, kuten kuvassa 18. Kun eristeen alla olevaan porttiin johdetaan virta, hiilinanoputki johtaa ja kytkin on auki. Kun porttiin ei tule virtaa, hiilinanoputki ei johda ja kytkin on kiinni. Kytkeäntäajuuden on arvioitu olevan tällaiselle järjestelylle  $10^4$  kertainen nykyiseen piipohjaiseen kytkimeen verrattuna. (Poole & Owens 2003, Lieber 2001 mukaan)



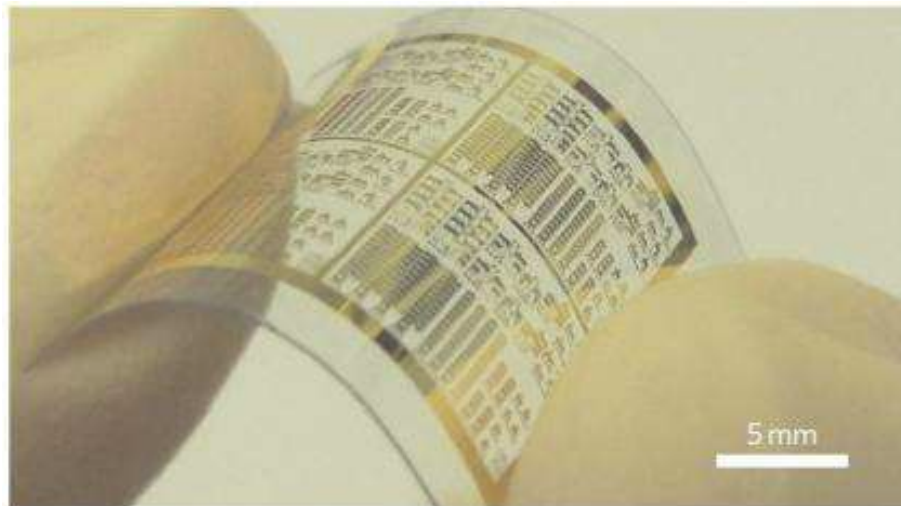
**Kuva 18.** Periaatekuva (Hoffner 2012) ja yksityiskohta (Anthony 2013) hiilinanoputkitransistorista, jossa metallijohdinten väliin on asetettu yksittäisiä hiilinanoputkia.

Hiilinanoputkitransistori on rakennettu kokeellisesti muun muassa painotekniikalla, siten että kuvioitu painopasta muodostettiin liuottimen ja hiilinanoputkien seoksesta ja silkipainettiin lasialustalle, josta kalvo irrotettiin. Mielenkiintoista painotekniikalla valmistetussa transistorissa on paitsi komponentin taiputettavuus, myös se, kuinka elektronien emissio kasvaa komponenttiin kohdistuvan jännityksen kasvaessa. Jännitys aiheuttaa kalvon pintarakenteeseen mikroskooppisia repeämiä ja reikiä, joiden johdosta sekä kalvon emissio-ominaisuudet muuttuvat. Eli venytyksessä kalvon pinnan karheus kasvaa, jolloin emittoitujen elektronien määrä kasvaa. (Ding et al. 2012) Käytetyssä menetelmässä kalvoon aiheutettiin toistuvia venytys-palautuminen muodonmuutoksia, joiden seurauksia tutkittiin. Koska ominaisuuksien muutos tuli ilmi vasta usean muodonmuutossyklin käyttämisen jälkeen, olisi mielenkiintoista tietää, että onko tämän ryhmän löytämä ilmiö pysyvä muutos materiaalin ominaisuuksissa, vai katoaako se ajan myötä.

Toinen lähestymistapa taipuisaan transistoriin on sijoittaa johdemateriaali taipuisalle alustalle CVD-menetelmällä, kuten Sun et al. 2011 kuvassa 19. Tällä menetelmävalinnalla saavutettiin paitsi transistorin läpinäkyvyys, myös vältettiin hiilinanoputkien lyhe-



neminen ja vahingoittuminen, jotka ovat pääasiallinen ongelma, kun nanoputkia joudutaan käsittelemään kasvatuksen jälkeen.



**Kuva 19.** *Taipuisa ohutkalvotransistori (Sun et al 2011).*

Seuraava haaste on rakentaa kokonainen tietokone nanokokoisista komponenteista, sillä metallijohdetekniikka on tulossa väistämättä tiensä päähän piirilevyjen ja komponenttikoon jatkuvasti pienetessä. Mitä kapeammaksi kuparinen johdekuvio virtapiirissä menee, sitä korkeammaksi johtimen resistanssi kasvaa ja sitä kautta johdin kuumenee aina vain enemmän. Piirin kuumentuminen voi johtaa jopa johtimen sulamiseen, mikä vain korostuu piirin altistuessa mekaaniselle rasitukselle, kuten taipuisan elektroniikan tapauksessa usein tapahtuu. Hiilinanoputkillla sen sijaan on korkea lämmönjohtokyky ja alhainen resistanssi, mikä tekee niistä ideaalisia johdinmateriaaleja. Ne ovat myös hyvin pieniä, joten jos valmistustekniikka on mahdollista kehittää, saataisiin hiilinanoputkijohtimia mahtumaan sirulle huomattavasti enemmän kuin nykyisiä kuparijohtimia. (Poole & Owens 2003)

Yksi esitetty ajatus on valmistaa koko tietokoneen tarvitsemat logiikkapiirit kolmiulotteiseen hiilinanoputkiverkostoon, jossa kerrosten kahden hiilinanoputkikerroksen välinen etäisyys olisi hyvin pieni. Jokainen nanoputki olisi kytketty metallielektrodiin ja kytkiminä toimisivat nanoputkien risteämiskohdat. Risteyskohdissa hiilinanoputkien toisiinsa koskettamista ja siten kytkimen toimintaa säädeltäisiin nanoputkiin johdetulla virralla. On arvioitu, että tällaisen konfiguraation kytkimiä mahtuisi neliösenttimetrille  $10^{12}$ , kun nykyisiä kytkimiä mahtuu  $10^8$ . Jos verkoston alempi kerros on puolijohtavia nanoputkia ja päällimmäinen kerros johtavia nanoputkia, syntyy vain yhteen suuntaan virtaava heteroliitos. (Poole & Owens 2003)

### 4.1.3 Elektromagneettinen- ja elektrostaattinen suojaus

Hiilinanoputkikomposiittien johtavuus ei vielä ole samalla tasolla kuin metallijohtimien, mutta se riittää mainiosti sähkömagneettisten hajakenttien suojaukseen (EMI = *electromagnetic interference*) sekä staattisten häiriöiden poistamiseen (ESD = *electrostatic dissipation*). EMI-suojaus on yhä kasvava ongelma tietoliikenteen siirtyessä enenevässä määrin langattomaksi, sekä yhteyksien sujuvuuden että kriittisten laitteiden ja laitteenosien eristämisen kannalta. Staattiset purkaukset voivat pahimmillaan aiheuttaa esimerkiksi tietokoneessa komponenttien rikkoutumisia tai joissain harvoissa tilanteissa jopa kipinöitä. Suurin ero metallijohtimien ja metallipartikkeli-polymeerikomposiittien käyttöön on hiilinanoputkikomposiittien keveys, muokattavuus ja taipuisuus. Komposiittimateriaaleista voidaan myös valmistaa läpinäkyviä ja edullisempia pakkauksia, vaikka materiaalissa käytettäisiinkin kalliita hiilinanoputkia johtavana täyteaineena. Sekä staattinen- että elektromagneettinen suojaus toimii nimittäin materiaalin pintajohtavuuden takia, jolloin polymeerimateriaaliin ei tarvitse seostaa kauttaaltaan hiilinanoputkia, pintakerroksen päällystäminen tai infusointi riittää. (Poole & Owens 2003) (Grady 2011)

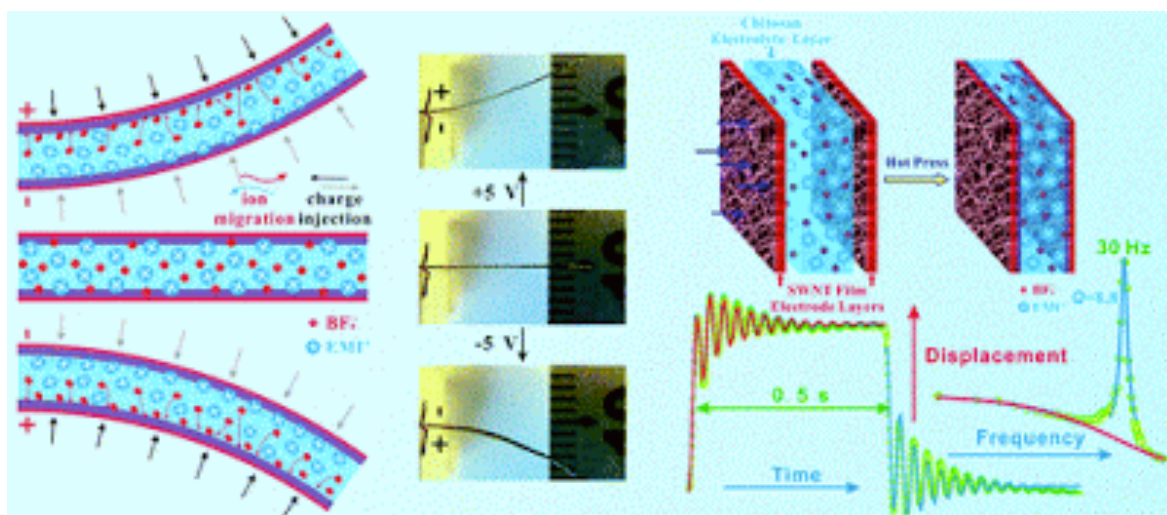
Metalleista ei voida valmistaa läpinäkyviä rakenteita, mutta hiilinanoputkikomposiiteista se on mahdollista. Niitä käytetään läpinäkyvissä elektrodeissa, aurinkopaneeleissa, litteissä näytöissä, kosketusnäytöissä ja LED:ssä. Läpinäkyvien elektrodien osalta suurin kilpailija on indiumtitaanioksidi ITO, joka on haurasta eikä kestä taivuttamista edes polymeeriin seostettuna. Raaka-aineet ovat ITO:n tapauksessa yhtä kalliita kuin hiilinanoputketkin, minkä lisäksi ITO ei ole stabiili biologisessa tai hyvin happamassa ympäristössä. Sen valmistaminen ja muokkaaminen on myös hiilimateriaalia hankalampaa. (Grady 2011)

### 4.1.4 Aktuaattorit ja sensorit

Aktuaattori ja sensori on oikeastaan saman laitteen kaksi eri käyttötarkoitusta, joiden kesken laitetta voidaan muunnella teoreettisesti vain ulostuloa ja syöttöä vaihtamalla. Jos materiaali muuttaa muotoaan, kun siihen kohdistetaan jännite, toimii se tällöin aktuaattorina. Jos samassa materiaalissa ilmiö toimii myös toiseen suuntaan, voidaan sitä käyttää muodonmuutoksen ilmaisemiseen, koska tällöin materiaaliin muodostuu jännite-ero. Näin toimivat pietsosähköinen- ja elektrostriktiivinen materiaali. Näillä ilmiöillä

on yleensä lineaarinen suhde johtavuuteen ja perkolaatioon, ja niitä voidaan käyttää sekä aistimaan jännitettä, että aiheuttamaan liikettä. Toisaalta sellainen materiaali toimii yhtä hyvin myös sekä virtalähteenä tai muodonmuutossensorina. Todelliset jännite- ja virtatasot materiaalissa ovat varsin maltillisia, mistä syystä tällaiset materiaalit soveltuvat myös herkkiin ja pieneen tilaan mahtuviin sovelluksiin. (Grady 2011)

On tiedetty jo pitkään, että hiilinanoputki muuttaa muotoaan, kun siihen kohdistetaan sähkökenttä, katso esimerkkikuva 20. Tätä on demonstroitu käyttäen aktuaattorina samansuuntaisista hiilinanoputkista valmistettua paperia, josta leikatut 3 x 20 mm suikaleet kiinnitettiin toisiaan vasten kaksipuoleisella teipillä. Suikaleiden toiseen päähän kiinnitettiin eristävästä polymeerista valmistettu puristin, jonka sisään asetettua johdinta sähkövirta johdettiin kumpaankin suikaleeseen. Suikaleet sijoitettiin yhden moolin NaCl:n elektrolyyttiseen liukeseen, jossa muutaman voltin jännite sai aikaan sentin käyristymisen, joka kääntyi vastakkaiseen suuntaan kääntämällä jännitteen polariteettia. Vaihtojännite taas sai koekappaleen värähtelemään oskilloivasti. (Poole & Owens 2003, Baughman et al. 1999 mukaan) Periaatteessa tämän kokeen tulos viittaa siihen, että samalla tavalla käyttäytyvän aktuaattorin valmistaminen kolmesta hiilinanoputkesta voisi olla mahdollista. Tällöin kaksi putkista olisi johtavia ja yksi eristävä, ulommat johtavat putket olisivat sähköisessä kontaktissa keskenään. (Poole & Owens 2003) Toinen konsepti nanokokoisesta mekaniikasta on tietokonemallinnus hammaspyörästä, jonka keskiosa koostuu yksiseinäisestä hiilinanoputkesta ja kehällä olevat hampaat bentseenirenkaidista. Tällainen rakenne voitaisiin saada pyörimään altistamalla se muuttuvalle sähkökentälle, jolloin nanorakenteeseen ei kohdistuisi mekaanisia rasituksia. (Poole & Owens 2003, Srivastava et al. 2003 mukaan)



**Kuva 20.** Esimerkki hiilinanoputkiaktuaattorista. Järjeatyksessä vasemmalta: ionimigraatio varauksen mukaan, havaittu taipuma mittakaavaassa ja syntyvä taajuusvaste (Nanoletters 2011).

Hiilinanoputkia voitaisiin käyttää myös valosähköisenä aktuaattorina, koska hiilinanoputket imevät elektromagneettista säteilyä ja muuttavat sen lämmöksi. Ilmiselvä sovelluskohde on auringosta tai hajavalosta lämpöä tuottavat elementit. Myös UV- ja IR-sensoreita on valmistettu hiilinanoputki-polymeerikomposiiteista. Tarpeeksi voimakkaassa valossa hiilinanoputket myös muuttavat muotoaan, joten jonkinlaisia valosähköisiä aktuaattoreitakin niistä voitaisiin valmistaa. (Grady 2011)

Ihanteellinen sensori on pieni ja herkkä laite, jonka kuitenkin tulisi kestää ympäristön haasteita ja kulumista mahdollisimman hyvin. Hiilinanoputket ovat pieniä, kestäviä ja äärimmäisen reaktiivisia, joten niistä povataan seuraavaa mullistavaa sensorimateriaalia. Tärkeimpänä ominaisuutena tähän tarkoitukseen katsotaan olevan nanoputkien korkea pinta-alan ja tilavuuden suhde, hyvä lämmönkestävyys ja muokattavuus, joka tulee epäsymmetrisestä rakenteesta. Eri sensorityyppejä ovat ionisaatiosensorit, vastukset, kondensaattorit ja transistorit. Biomolekyylien tunnistukseen hiilinanoputkisensorit sopisivat mainiosti, sillä ne ovat samaa kokoluokkaa kuin orgaaniset molekyylit. Ikävä ominaisuus hiilinanoputkella tässä yhteydessä on se, että halutun aineen on kyettävä muodostamaan liitos hiilinanoputken kanssa, jotta sensori havaitsisi aineen. Muualla kuin laboratorioympäristössä näytteisiin kuitenkin liittyy aina muitakin kuin toivottavia aineita, joista voi syntyä haamukuvia mittausdataan, jos myös ne pääsevät adsorptoitumaan nanoputken pinnalle. Myöskin hiilinanoputkien turvallisesta käytöstä biologisissa sovelluksissa tulisi varmistua laajemmin ennen niihin perustuvien biologisten sensorien kehittämistä pidemmälle. (Fam et al. 2011)

Kiraalisista puolijohtavista hiilinanoputkista rakennettu FET on havaittu olevan herkkä joillekin kaasuille. Kaasusensorina toimiessaan hiilinanoputkien läpi johdetaan heikko sähkövirta halutun kaasun ympäristössä. Kaasun läsnäolo havaitaan johtavuuden kasvuna,  $\text{NO}_2$ :n tapauksessa johtavuus kasvoi kolminkertaiseksi.  $\text{NO}_2$ :n tapauksessa muutos tapahtuu, koska kaasumolekyylin sitoutuessa hiilinanoputkeen jännite siirtyy nanoputkesta molekyyliin, mikä kasvattaa hiilinanoputken aukkokonsentraatiota ja se puolestaan kasvattaa hiilinanoputken johtavuutta. Nanokokoisena rakenteena hiilinanoputki on hyvin reaktiivinen. Useimpien kaasujen tapauksessa niiden havainnoiminen perustuukin siihen, että niiden läsnäolo hiilinanoputken pinnalla havaitaan esimerkiksi Raman-spektroskopiassa. (Poole & Owens 2003)

Toinen vaihtoehto on doupata nanoputki niin, että sen sähkönjohtavuus muuttuu sen altistuessa halutulle kaasumolekyyliin. Tässä tapauksessa sensorin valmistaminen on helppoa ja kohtuullisen halpaa. Ongelmana on kuitenkin selektiivisyys; yksi sensori tunnistaa vain yhtä molekyyliä tai molekyyliyhmää. (Grady 2011)

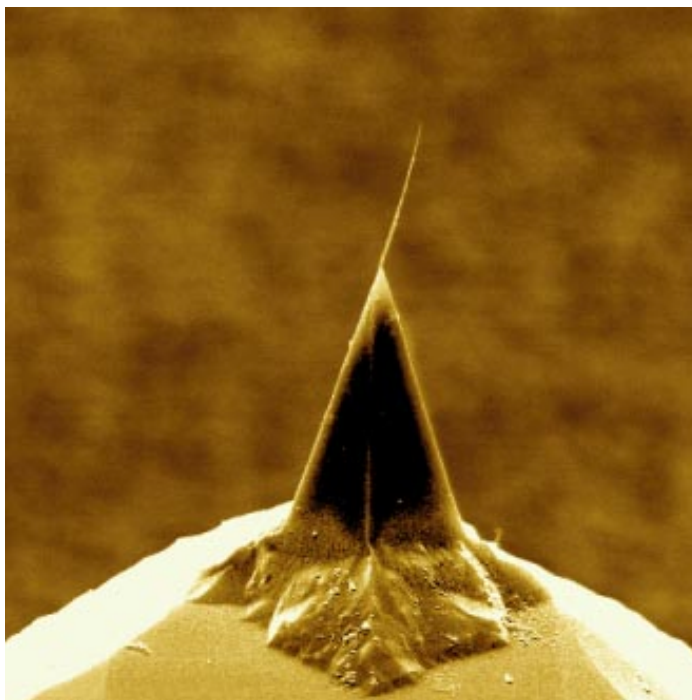
Hiilinanoputkia käytetään kaasujen havaitsemiseen samasta syystä kuin transistorien valmistamiseenkin; korkeampi virta, vähemmän jännitteen ylilyöntejä ja parempi elekt-

ronien liikkuvuus on saavutettavissa kohtuullisen helposti. Biologisten molekyylien havaitsemiseen voidaan käyttää samoja hiilinanoputken ominaisuuksia kuin kaasujenkin tunnistamiseen, sillä suuret molekyylit, kuten DNA, proteiinit ja entsyymit, adsorboituvat helposti hiilinanoputken pintaan ja voidaan vähällä vaivalla saada kiinnittymään nanoputken funktionaaliseen ryhmään. Yleisesti käytettyjä analysointimenetelmiä biologisten molekyylien yhteydessä ovat voltametri, amperometri, potentiometri ja impedanssispektroskopia. Ehdottomasti suurin hyöty hiilinanoputkijohdannaisten anturien käyttämiseen on herkkyys ja spesifisyys. Haitta löytyy samasta ominaisuudesta, sillä joissakin sovelluksissa herkkyydestä ja spesifisyydestä on haittaa. (Jacobs et al. 2010)

Biosensorien toisenlaista toteutustapaa edustaa fotosähköinen anturi, joka on valmistettu valosähköisen ilmiön omaavalla polymeerillä päällystetystä hiilinanoputkesta. Tutkimuksessa nanoputki päällystettiin polymeerillä, sijoitettiin nikkelin ja titaanielektrodien väliin sillaksi ja koko yksikkö päällystettiin eristävällä polymeerikerroksella ei-toivottujen molekyylien kiinnittymisen nanoputken pintaan estämiseksi. (Shim & Ahn 2012) Tämä tutkimus viitoittaa tietä *lab-on-a-chip* -konseptille, joka tulee mullistamaan terveydenhuollon laboratoriopalveluja voimakkaasti.

#### 4.1.5 Mikroskoopin kärki

Atomivoimamikroskooppi käyttää pinnan muodon ja jännitteen aistimiseen erittäin ohutta ja terävää kärkeä, joka on istutettu joustavan varren päähän, esimerkki kuvassa 21. Varren liike rekisteröidään ja muutetaan dataksi, josta rakennetaan kuva tarkasteltavasta pinnasta. Laitteen herkkyys on korkeimmillaan, kun sitä käytetään naputtelumoodissa, jossa kärki liikkuu rytmisesti myös ylös ja alas skannaamisliikkeen lisäksi. Kärjet kuitenkin valmistetaan normaalisti materiaalista, joka katkeaa, jos se osuu tarkasteltavan materiaalin pintaan liian kovaa. Kärjen koko on nanomittakaavassa, sillä jo varsi on yleensä halkaisijaltaan noin 1  $\mu\text{m}$  ja pituudeltaan noin 100  $\mu\text{m}$ . Moniseinämäisen hiilinanoputken käyttäminen kärkenä ratkaisee ongelman jokseenkin kokonaan, sillä nanoputki taipuu reilusti ja normaalia kärkeä ohuempana tarjoaa lisäksi lisätarkkuutta aistiessaan normaalia pienempiä pinnanmuotoja. (Poole & Owens 2003, Dai et al. 1996 mukaan)



*Kuva 21. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva hiilinanoputkesta istutettuna mikroskoopin varren kärjeksi (Nanoscience).*

## 4.2 Muut sovellukset

Ensimmäisenä hiilinanoputkien ominaisuuksista kiinnostuivat tutkijat, joiden työssä mekaaninen lujuus näyttelee pääroolia. Vaikka monissa elektroniikan sovelluksissa mekaniikka ei olekaan pääroolissa, on siitä usein yllättävää hyötyä varsinaisen toivottavan ominaisuuden hyödyntämisessä. Rajat perinteisten tekniikanlajien välillä ovat muutenkin hämärtymässä; energiatekniikan sovelluksia kehittävässä yrityksessä voi työskennellä elektroniikkainsinööri aurinkokennoja kehittävässä tai konetekniikan tuotekehityksinsinööri voi hyötyä tuotantotalouden opeista. Nanomateriaalien käyttöönotto tuntuu vahvistavan tätä kehitystä entisestään; nanoselluloosa on jo löytämässä tietään elintarviketeollisuuteenkin. Monialaisuus on rikkaus ja tulevaisuus tuo tullessaan varmasti uusia ja mielenkiintoisia innovaatioita erityisesti tekniikan alalla.

### 4.2.1 Mekaaninen vahvistaminen

Makroskooppisia hiilikuituja on käytetty varsinkin polymeeripohjaisten komposiittimateriaalien vahvistamiseen ja jäykistämiseen jo pitkään. Siltä pohjalta looginen seuraava askel on käyttää hiilinanoputkia, jotka ovat kuitumaisia muodoltaan ja lupaavia mekaanisilta ominaisuuksiltaan. Vahvistuskuidun käyttämistä silmällä pitäen mainittakoon muutamia perusvaatimuksia, sekä kuidulle että valmistusprosessille. Kuidun tulisi selvitä ehjänä seostusolosuhteista ja asettua samansuuntaisesti täytemateriaaliin, jotta kuidun ominaisuudet saadaan käyttöön täysimääräisinä. Kuidun ja täytemateriaalin tulisi muodostaa käyttötarkoitusta vastaava sidos toisiinsa, esimerkiksi mekaanisen vahvistamisen yhteydessä kuidut eivät saisi luikua helposti toisia kuituja vasten tai yksittäisen nanoputken kerrokset eivät saisi irrota toisistaan. Hiilinanoputkien kohdalla moniseinäiset putket ovat ongelmallisia juuri siitä syystä, että niiden kerrokset pyrkivät liukumaan jo ennen kuin materiaalin teoreettinen murtumapiste tulee vastaan, mikä heikentää rakennetta. Yksiseinäiset nanoputket taas kokoontuvat kiinteässä olomuodossa klustereiksi hakiessaan alinta pintaenergiaa, yksinään nanokokoinen hiukkanen on aina ärhäkkäästi reaktiivinen ja sitoutuu melkein minkä tahansa muotoisen molekyylin kanssa. Komposiitin muodostamisessa yksiseinäisiä hiilinanoputkista yksi haaste onkin aukaista nanoputkien klusterit, jotta putket sitoutuisivat tiukasti ympäröivään täyteaineeseen. (Poole & Owens 2003)

Joidenkin tutkimusten mukaan hiilinanoputket sitoutuvat helposti rautaan, joten mahdollisuudet hiilinanoputkien seostamisesta teräkseen ovat hyvät. Kelly-Tyson -yhtälöön perustuvat laskelmat antavat arvion, että teräksen vetolujuus voisi kasvaa jopa seitsenkertaiseksi 30 w % hiilinanoputkiseostuksella. Toinen metalli, johon hiilinanoputkia on seostettu, on alumiini. Japanilaisen tutkimuksen mukaan sulasekoitetun ja ekstruuderipuristetun komposiitin vetolujuus kasvoi kaksinkertaiseksi seostamattomaan ja samalla tavoin käsiteltyyn alumiiniin verrattuna. (Poole & Owens 2003) Mielenkiintoisia ajatuksia on esitetty myös taipuisien materiaalien valmistamisen osalta; taipuisuus voi liittyä myös rakenteellisesti vahvaan materiaalin puuttavan elektroniikan lisäksi. Hiilinanoputkillla seostetusta rakenteellisesti vahvistavasta materiaalista voitaisiin valmistaa esimerkiksi tulevaisuuden lentokoneita tai muita ajoneuvoja. (Zu et al. 2013) Kokonaan komposiitista valmistettu auton prototyyppi on jo olemassa, kevyet ja kestävät materiaalit mahdollistavat vapaammat kädet muotoilussa ja ajo-ominaisuuksien tasapainottamisessa.

### 4.2.2 Katalyytti

Joissakin kemiallisissa reaktioissa hiilinanoputki toimii katalyyttinä, joka nopeuttaa reaktion kulkua vaikuttamatta reaktion osapuoliin tai muuttumatta itse. Tällöin käytetään yleensä moniseinäisiä nanoputkia ja jotkin reaktioista suoritetaan nanoputken sisällä. (Poole & Owens 2003)

Hammaslääketieteen alalla luukudoksen kiinnittyminen implanttimateriaaliin eli osteoblastien aktiivisuus materiaalin pinnalla on mielenkiintoinen tutkimuskohde. Korealainen ryhmä on tarkastellut titaani-implantin päällystämistä hiilinanoputkillla pinnan karheuden ja huokoisuuden lisäämiseksi, siitä seuraavan osteoblastien aktiivisuuden kasvun takia. Titaaninäytteet päällystettiin hiilinanoputkiliuoksella ja lopuksi näytteet kas-tettiin kollageeniliuokseen, sekä kuivatettiin. Kollageenin tarkoitus komposiitissa on kapsuloida potentiaalisesti haitalliset hiilinanoputket erilleen biologisesta ympäristöstä, mutta jättää hiilinanoputkien rakenteen ominaisuudet komposiitin käyttöön. Tutkimuk- sessa havaittiin sekä hiilinanoputki-kollageenikomposiitin että pelkän kollageenipääl- lysteiden lisäävän luusolujen integraatiota implantin pinnalla. Hiilinanoputkien lisäämi- nen päällysteeseen kuitenkin lisää pinnoitteen mekaanista kestävyyttä, sillä kollageeni itsessään on hyvin kovaa ja haurasta. (Park, Park et al. 2014)

### 4.2.3 Polttokennot ja energian varastointi

Polttokenno koostuu kahdesta elektrodista, joiden välissä on vetyioneja läpäisevä ja elektroneja suodattava elektrolyytti. Vety kulkeutuu anodille, missä se ionisoituu, jol- loin vapautuneet elektronit kulkevat virtapiirin kautta katodiin. Vety-ionit diffusoituvat elektrolyytin läpi katodille, missä elektronit, vety ja happi yhdistyvät vedeksi. Poltken- nojärjestelmä on vedyn suhteen avoin ja se tarvitsee toimiakseen vetyvaraston. Yksi vaihtoehto on, että vety säilöittäisiin hiilinanoputkien sisään, jolloin vetyä pitäisi saada sisällytettyä ainakin 6.5 % hiilinanoputken massasta, jotta sitä voitaisiin hyödyntää te- hokkaasti. Vastaavasti litiumia, jota akkuteollisuus käyttää, voidaan säilöä hiilinanoput- ken sisään arviolta yksi litiumatomi jokaista kuutta hiiliatomia kohden. (Poole & Owens 2003)

Biopolttokennoissa jännite tuotetaan biologisten polttoaineiden, kuten sokereiden ja alkoholien enzymaattisessa hapettumisreaktiossa. Japanilainen tutkimusryhmä on val- mistanut hiilinanoputkipäällysteisen elektrodin hiilikuitumatosta, pinta-aktiivisesta lisä- aineesta ja hiilinanoputkista, joka toimii osana ryhmän rakentamaa biopolttokennoa.



Polttokenno koostuu kahdesta ohuesta johtavasta kalvosta ja fruktoosigeelistä kalvojen välissä. Kenno on täysin joustava ja kohtuullisen yksinkertainen valmistaa, mutta tois-  
taiseksi kehitys on laboratoriovaiheessa. (Haneda et al. 2012)

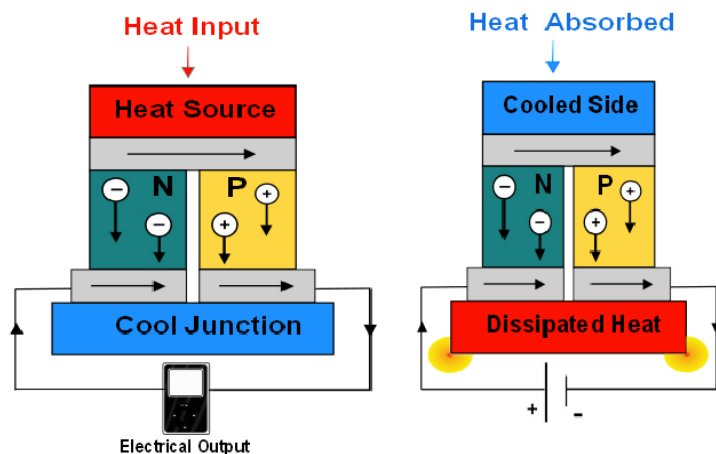
Hiilinanoputkia on hyödynnetty myös elektrolyyttikondensaattorin rakentamisessa komposiittina mangaanidioksidin kanssa. Yhdistelmä toimii, koska pseudokapasitiiviset reaktiot tapahtuvat oksidien nanorakenteen pinnalla ja mangaanioksidista on kyetty valmistamaan useita erilaisia nanorakenteita. Komposiitissa hiilinanoputken kanssa mangaanioksidi tuottaa korkean kapasitanssin, hyvän taajuusvasteen ja hiilinanoputki-  
materiaali saa aikaan komponentin pitkäikäisyyden, korkean johtavuuden, kestävyys-  
den ja huomattavan reaktiivisen pinta-alansa johdosta. Hiilinanoputkimateriaalina käytetään huokoisen hiilikuitumateriaalin päälle kasvatettua hiilinanoputkimetsää. (Lv et al. 2012)

#### 4.2.4 Termosähköinen energianlouhinta

Energianlouhinta tarkoittaa matalatehoisten energianlähteiden, kuten hukkalämmön ja säteilyenergian, hyödyntämistä esimerkiksi teollisuuden sivuvirroista, auringon säteilys-  
tä ja maalämmöstä. Varsinkin prosessiteollisuudessa esiintyy paljon tilanteita, jossa laitteistoa varta vasten jäähdytetään tai lämmitetään optimaalisten olosuhteiden aikaan-  
saamiseksi. Tällöin on kokonaisenergiatalouden kannalta tehokkaampaa, jos toivottu vaikutus saadaan aikaan edes osittain komponentilla, joka konvertoi esimerkiksi lämpö-  
tilaeroa sähköenergiaksi. (Scansen 2011)

Lämpösähköinen ilmiö tarkoittaa yleisesti fysikaalisia mekanismeja, joissa lämpötila-  
eron vaikutuksessa materiaalissa syntyy sähkövirta tai sähkövirta aiheuttaa materiaalissa lämpötilaeron. Lämpösähköinen ilmiö koostuu Seebeckin-, Peltier'n- ja Thomsonin ilmiöistä, jotka ovat lämpötekniikan perusilmiöitä. (Dey et al 2016)

*Seebeckin ilmiö* esiintyy termoelementissä, jossa lämpötilaero kahden johtimen välillä synnyttää sähkövirtaa. Ilmiö voidaan kääntää myös toisin päin, jolloin syöttämällä termoelementtiin virtaa voidaan tuottaa lämpöä, kuten kuvassa 22. Termopari on yksi laa-  
jimmin käytetyistä termoelementeistä, sillä suurin osa vielä tänäkin päivänä käytössä olevista lämpömittareista perustuu termoparianturiin. Termosähköinen generaattori taas on Seebeckin ilmiöön perustuva lämpögeneraattori, joka muuttaa lämpöenergiaa suo-  
raan sähköenergiaksi. Termosähköisen generaattorin etu on pitkälti se, että siinä ei ole liikkuvia osia ja se on pienikokoinen. Termosähköinen generaattori on kuitenkin verrat-  
tain kallis ja pienitehoinen. Sitä voidaan kuitenkin käyttää hyödynnettäessä hukkaläm-  
mön talteenottoa ja siten parantaa prosessien tehokkuutta. (Dey et al 2016)



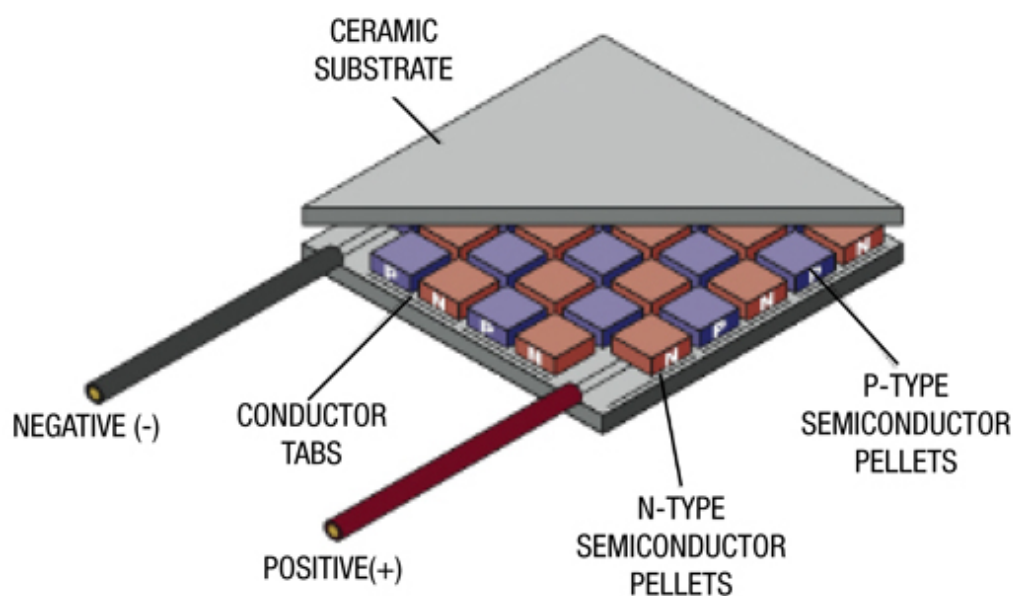
**Kuva 22.** Havainnekuva Seebeckin ilmiöstä. Vasemmalla termoelementti tuottaa virtaa ja oikealla termoelementtiä käytetään lämmön tuottamiseen (Cuenat 2015).

*Peltier'n ilmiö* esiintyy termoelementissä, jossa sähkövirta kahden johtimen välillä synnyttää lämpöenergiaa. Tyypillisimmillään Peltier-elementtiä käytetään jäähdytykseen esimerkiksi kylmälaukuissa ja tietokoneiden prosessorien jäähdyttämisessä. Sitä voidaan käyttää myös lämmittämiseen, esimerkiksi osana lämpöpumppujärjestelmää, mutta lämmityskäytössä se on verrattain matalatehoinen. Parhaiten Peltier-elementti soveltuu-kin sellaisiin kohteisiin, jossa tarvitaan lämmitystä ja jäähdytystä vuorotellen. Edelleen liikkuvien osien puuttuminen ja pieni fyysinen koko ovat laitteen parhaita puolia. (Dey et al 2016)

*Thomsonin ilmiö* on jatkuva versio Peltier'n ilmiöstä. Joissakin materiaaleissa Seebeckin vakio muuttuu lämpötilan suhteen, jolloin lämpötilagradientti voi johtaa gradienttiin myös Seebeckin vakiossa. Jos tällaisen materiaalin läpi kohdistetaan sähkövirta, syntyy jatkuva versio Peltier'n ilmiöstä. Thomsonin ilmiö esiintyy jatkuvana lämpötilagradienttina johtimessa, jossa kulkee sähkövirta ja se kuvaa johtimen lämpötilan muutosta. (Dey et al 2016)

Termosähköisessä elementissä, joka on esitetty kuvassa 23, kahden erilaisen johtimen välille muodostuu lämpötilagradientti, minkä johdosta varauksenkuljettajat kulkeutuvat rakenteen kylmempään osaan, jolloin rakenteeseen muodostuu potentiaaliero. Elementin tuottama jännite on verrannollinen Seebeckin vakioon ja lämpötilaeroon:  $V = \alpha \Delta T$ . Lämpösähköinen generaattori koostuu useasta parista termosähköisiä elementtejä, jotka on kytketty sähköisesti sarjaan ja lämpötekniisesti rinnan. Jokaisessa parissa toinen on valmistettu n-tyypin ja toinen p-tyypin puolijohteesta, parit on kytketty toisiinsa metallijoh- timilla jotka voivat toimia myös lämmönkeräyspintoina. Termosähköisen generaattorin hyötysuhde on pieni verrattuna perinteisiin sähkögeneraattoreihin, mutta siinä on monia muita hyviä puolia. Se on pienikokoinen, äänetön, ei sisällä huollettavia liikkuvia tai

kuluvia osia ja toimivat moitteettomasti jopa kymmeniä vuosia. NASA käyttää tällaisia laitteita pitkän matkan luotaimissa, kuten Voyagerissa. (Snyder 2008) Lämpösähköiseen ilmiöön perustuvissa energiakeräimissä voitaisiin ehkä lisätä samaan valmistusprosessiin perustuvan keräinelementin muokattavuutta ja tehokkuutta hiilinanoputkia käyttämällä. Metallielektrodien väliin sijoitettu fulleriini on muita mitattuja termosähköisiä materiaaleja tehokkaampi (Yee 2011), mikä saattaa viitata mielenkiintoiseen potentiaaliin muissakin hiilipohjaisissa materiaaleissa.



**Kuva 23.** Termosähköinen elementti eli generaattori (Scansen 2011).

Termoelementeissä energianlähteenä on paljon hyviä puolia, kuten pieni koko ja yksinkertainen huoltovapaa rakenne. Ne toimivat loistavasti paikoissa, joissa ylimääräistä matalatehoista energiaa on tarjolla suurissa määrin. Huonoja puoliaakin kuitenkin on. Valmistusmateriaalit ovat tyypillisesti kalliita ja lisäksi sekä kerätyn energian määrä, että hyötysuhde on suhteellisen pieni. Pääasiallisesti termoelementit sopivat energianlähteeksi siis sovelluksiin, jotka tarvitsevat pienitehoista jatkuvaa virtaa, kuten esimerkiksi erilaisiin sensoreihin. Virtajohdon puuttuminen on pienelle ja vaikeaan paikkaan sijoitetulle sensorille ehdoton vahvuus. Akkuun verrattuna termoelementtejä voi käyttää huomattavasti vaikeammissa ympäristöissä käyttööminäisyyksien huonontumatta eikä niitä tarvitse vaihtaa niin usein. Hyvin näppärä idea olisi paketoita sensori, termoelementtivirtalähde ja lähetin signaalin siirtoa varten kompaktiksi laitteeksi esimerkiksi prosessi- tai ajoneuvoteollisuutta varten, jotka ovat jo valmiiksi kaksi suurinta termoelementtien käyttäjää. (Martín-González et al 2013)

Hu et al on valmistanut termoelementtejä moniseinäisistä hiilinanoputkista sekä puriste-paperirakennetta (buckypaper) että vertikaalisesti orientoitunutta kasvatettua metsää käyttäen. Hiilinanoputkien suuri reaktiivinen pinta-ala, korkea virrantiheyksien kanto-kyky ja suuri elektronien siirtonopeus tarjoavat huovattavaa etua johdinmateriaalina. Termoelementeissä hiilinanoputkijohtimet toimivat selvästi paremmin kuin tavallisemmin käytetyt platinafolio ja grafiittijohtimet. Niiden tehokkuus todettiin olevan 1,4 % Carnot'n kierrosta, mikä on noin kolme kertaa suurempi kuin platinafolioelektrodeilla varustetulla termoelementillä. Tulokset on saatu kahdenlaisella termoelementtikonfiguraatiolla, kolikon kaltaisella ohuella kiekolla sekä putken ympärille kiedottavalla kalvolla, joissa kummassakin käytettiin sekä paperi- että metsärakenteisia johtimia joiden lämpötilaero oli 60°C. (Hu et al 2010)

## 5. TULEVAISUUDEN NÄKYMÄT

Laboratorio mikrosirulla -konsepti on jo olemassa ja toiminnassa, mutta tulevaisuudessa sitä ehkä voidaan laajentaa hyvinkin monikäyttöiseksi. Viimeaikaista edistystä on tapahtunut muun muassa verensokerimittareiden kehityksessä ja mikrofluidistiikassa, jota kyseisissä mittareissa käytetään. Näytteen koko on pienentynyt, analysointinopeus ja vaste kasvanut, sekä mittalaitteiden ja sensorien hinta pienentynyt, mitkä kaikki yhdessä saavat hyödyllisen teknologian yhä laajemmin käyttöön ja laajemman käyttäjäkunnan saataville. Erityisesti kannettavien sovellusten kohdalla on hyödyllistä, että samalla testiliuskalla voidaan yhdestä verinäytteestä tutkia useita asioita. Miniatyrisointi ja lateraalinen prosessinjakautuminen mahdollistavat esimerkiksi HIV:n tai Hepatiitti B:n vasta-aineiden toteamisen verensokerimittauksista varten otetusta näytteestä. Verensokeritason mittaaminen pikamittarilla on esimerkiksi kehitysmaissa ainoa saatavilla oleva keino seuloa diabetesta. Akuuttihoitossa vasopressiinin mittaaminen pikamittarilla verinäytteestä helpottaa korkean verenpaineen ja siten esimerkiksi verenvuotoshokin toteamista traumapotilaalta. (He et al. 2013) Nanoelektroniikka on seuraava looginen askel elektronii-  
kan miniatyrisoinnissa.

Tarvittava teknologia puolijohtavien nanomateriaalien valmistamiseksi on jo olemassa, mutta ulos laboratoriomittakaavasta on vielä saatava piikiekon tai muun piirilevymateriaalin kuviointi kyseisellä nanomateriaalilla, kuten esimerkiksi suoraan sirulle kasvatuilla hiilinanoputkilla tai painetulla hiilinanoputkipastalla. He et al. käytti tutkimuksessaan litografiamenetelmää silikonin kuviointiin, mikä näyttää osoittautuneen toimivaksi järjestelyksi. Litografian puolesta puhuu sekin, että elektroniikkateollisuus on tottunut käyttämään sitä ja olemassa on jo valmis osaaminen, sekä laitteisto menetelmän täysimittaiseen hyödyntämiseen. Kiistanalaista on eri liuottimien vaikutus hiilinanoputkien ominaisuuksiin ja ehkä juuri tästä syystä suurin haaste kohdistuu oikeanlaisen painopastan löytämiseen haluttua käyttökohdetta silmällä pitäen.

Tärkeimmät ongelmat joihin tulisi kiinnittää huomiota, kun halutaan työstää hiilinanoputkista toimivia antureita ja ilmaisimia ovat: kustannustehokas erotustekniikka erityyppisille nanoputkille, anturien miniatyrisointi, nanoputkien biologinen yhteensopivuus ja valmistustekniikoiden haasteet. Tällä hetkellä sensorien mittaluokka on 2-3 mm, mikä on aivan liian suuri käytettäväksi *in vivo*. Nykyisin käytössä olevat elektrodit perustuvat amorfisen hiilen käyttöön. Vaihtoehtoisia materiaaleja voisivat olla esimerkiksi hiilikuituelektrodit, nanohiilellä päällystetyt metallilanka-anturit, tai mikrosirutekniikalla valmistetut hiilinanoputki-FET -elektrodit, jotka kuitenkin ovat nykyisellä valmistus-

tekniikalla vielä varsin suuria tähän mittakaavaan. Tarve suunnitella ja valmistaa vieläkin pienempiä, muutamista nanoputkista koostuvia elektrodeja on johtanut nanoneula-elektrodien kehittämiseen. Niissä yksiseinäiset hiilinanoputket pistävät esiin elektrodin päästä ja niitä voidaan käyttää sähkökemiallisiin mittauksiin. (Jacobs et al. 2010)

Herkkyyttä ja spatiaalista resoluutiota lisäävissä anturi/sensori sovelluksissa hiilinanoputket ovat usein mittauskonfiguraatiosta ulos pistävä osa, kuten nanoneulan ja mikroskoopin kärjen tapauksessa. Tällaisia sovelluksia varten tarpeen olisi luotettava ja tarkka tapa päällystää ehkä jopa yksittäisiä hiilinanoputkia tai ainakin nanoputkinippuja polymeerillä, joka suojaisi herkkää instrumenttikärkeä, mutta ei vaarantaisi hiilinanoputken ominaisuuksia mittauskäytössä. Lisäksi *in vivo* käyttöä varten hiilinanoputkien yhteensopivuutta biologisten systeemien kanssa tulisi tutkia myös siitä näkökulmasta, mitä tällaisten mittauksien yhteydessä elimistöön päässeet hiilinanoputket mahdollisesti aiheuttavat. Tutkimuksia hiilinanoputkien terveysvaikutuksista on tehty sekä ihon alle injektoitavan ja hengityksen mukana keuhkoihin joutuvan materiaalin osalta; näissä tutkimuksissa hiilinanoputkien on havaittu kertyvän maksaan, haimaan ja keuhkokudokseen. Vaikka yleisesti hyväksytään hiilinanoputkien myrkyllisyys biologisille järjestelmille, kuitenkin joissakin tutkimuksissa on viitattu myös mahdollisuuteen, että osa haitallisista vaikutuksista saattaa johtua nanoputkien käsittelyssä käytetyistä dispersiosta parantavista aineista sekä epäpuhtauksista, joita hiilinanoputkissa väistämättä esiintyy. Yleisimpiä epäpuhtauksia ovat metallikatalyytit ja hiilen muut muodot. Näissä tutkimuksissa on kuitenkin käsitelty huomattavasti anturisovelluksia suurempia kontaminaatiomääriä, joten niistä voi olla vaikeaa vetää oikeanlaisia johtopäätöksiä. (Jacobs et al. 2010)

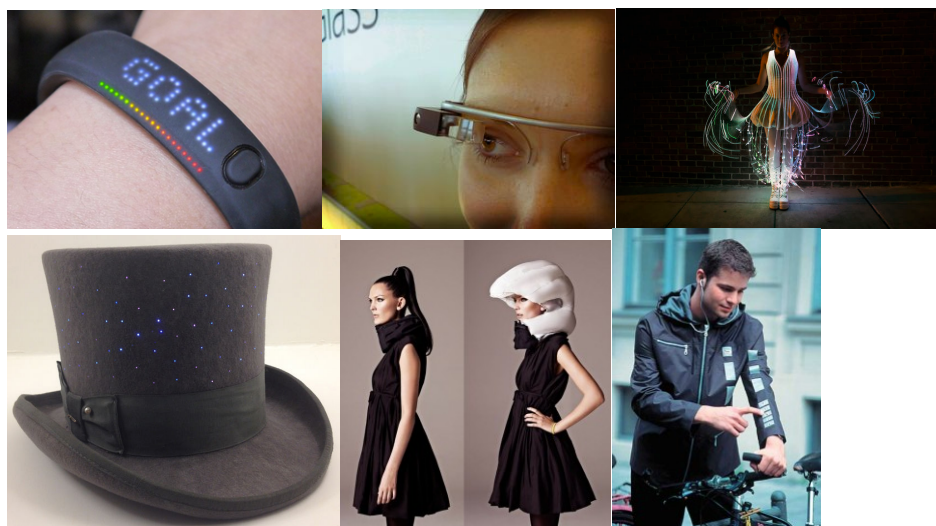
Elektroniikka kutistuu kaiken aikaa, viimeisin jatko-ennuste Mooren lain kattavuudelle on tällä hetkellä vuoteen 2017 (Mooren Laki). Kyseinen lausuma väittää, että kustannustehokkaan piirilevyn transistorimäärä tuplaantuu 18 kuukauden välein. Niin kliseiseltä kuin se kuulostaakin ja niin paljon kuin alan asiantuntijat hokemaa karttavatkin, se pitää osapuilleen paikkansa. Kvanttitietokoneeseen on vielä matkaa, mutta nanotekniikka saattaa tarjota sekä lisääntynyttä piipohjaiselle elektroniikalle, että seuraavan suunnan kohti orgaanista hiilipohjaista elektroniikkaa.

Hiilinanoputkista valmistetaan jo nyt johtavia ja läpinäkyviä kalvoja, joita voidaan kuvioda samaan tapaan kuin nykyistä piikiekkoon pohjautuvaa elektroniikkaakin. Tällaisesta kalvosta valmistetaan antenneja, aurinkokennoja, värähtelyyn perustuvia antureita ja aktuaattoreita, sekä piirilevyjä. Jotkin näistä monikerroksisista kalvoista kelpaavat taipuisan elektroniikan pilottihankkeisiin suuren kapasitanssinsa, hyvän eristävyytensä ja pinnan yhdenmukaisuuden ja sileyden ansiosta. Kuitenkin taivutettavan elektroniikan voittokulun tiellä seisoo piirilevyn loppuosan integraation haasteet (Brosseau 2011).

Painettavan elektroniikan saralla hiilipohjainen elektroniikka on erityisen kiinnostavaa, sillä elektroniikkateollisuus on käyttänyt litografiatekniikoita jo hyvin pitkään jäykkien

piitekniikkaan perustuvien piirilevyjen valmistuksen yhteydessä. Näin ollen kiinnostus painettavan elektroniikan käyttöönottoon ei ole suuresti himmennyt muutosvastarinnan takia. Mahdollisuudet puettavan elektroniikan kohdalla ovat varsinkin lähes rajattomat ja odotukset ovat korkealla. Painotekniikka mahdollistaisi suurten puolijohde- ja johde-alueiden painamisen taipuisalle alustalle, kuten kankaalle. Laboratoriomittakaavassa on jo valmistettu antureita, kertakäyttöisiä mittalaitteita, implanteihin liittyviä mittalaitteita pitkäaikaiseen käyttöön, RFID-tageja, paristoja, vastuksia, kondensaattoreita ja niin edelleen. Tällä hetkellä suurin kiinnostus kohdistuu transistorien ja muistinkomponenttien valmistamiseen. Muihin orgaanisiin molekyyliin verrattuna hiilinanoputkillä elektronien liikkuvuus on omaa luokkaansa ja koska niiden tiheys on verrattain lähellä veden tiheyttä, painopastan valmistamisen pitäisi olla suhteellisen helppoa. Hiilinanoputkien hankaluus tulee painotekniikoissa vastaan silloin, jos yksittäinen komponentti, esimerkiksi transistori, halutaan valmistaa nanomittakaavassa eli vain muutamasta hiilinanoputkesta. Siihen ei nykyinen painotekniikka vielä toistaiseksi taivu. (Brosseau 2011)

Puettava elektroniikka voi tarkoittaa monia asioita, katso esimerkkejä kuva 24. Joillekin ihmisille se tarkoittaa tietotekniikan käyttöliittymän siirtymistä käyttäjän iholle ja asusteisiin, kuten älylasit (Google Glasses), tai jopa ihon alle. Joillekin se tarkoittaa toiminnallisuuden siirtymistä vaatteisiin, uudenlaista muotia tai edustavamman näköisiä toiminnallisia laitteita, kuten niin sanottu näkymätön pyöräilykypärä (Hövding) tai aktiivisuusranneke.

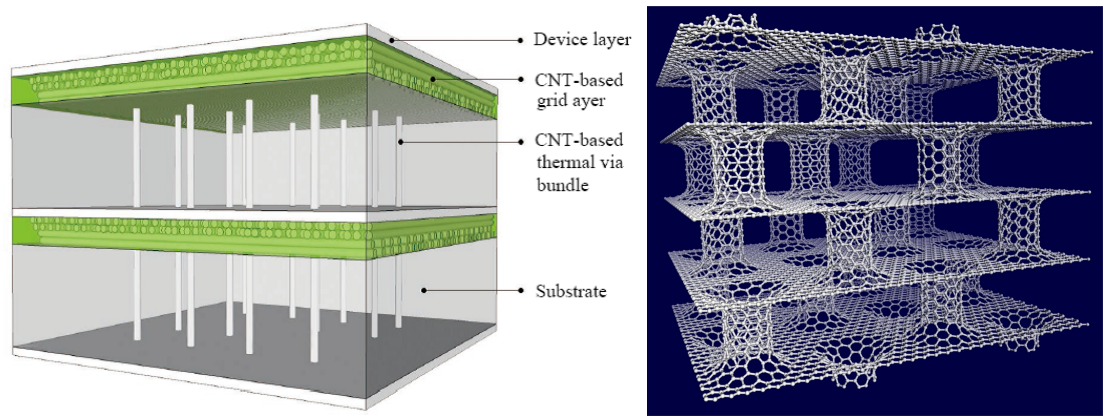


**Kuva 24.** Esimerkkejä olemassaolevasta puettavasta elektroniikasta (ylhäältä vasemmalta: Mootie 2013, Google Glasse, Natalina, ChrisKnight, Hövding ja Pervaiz 2015)

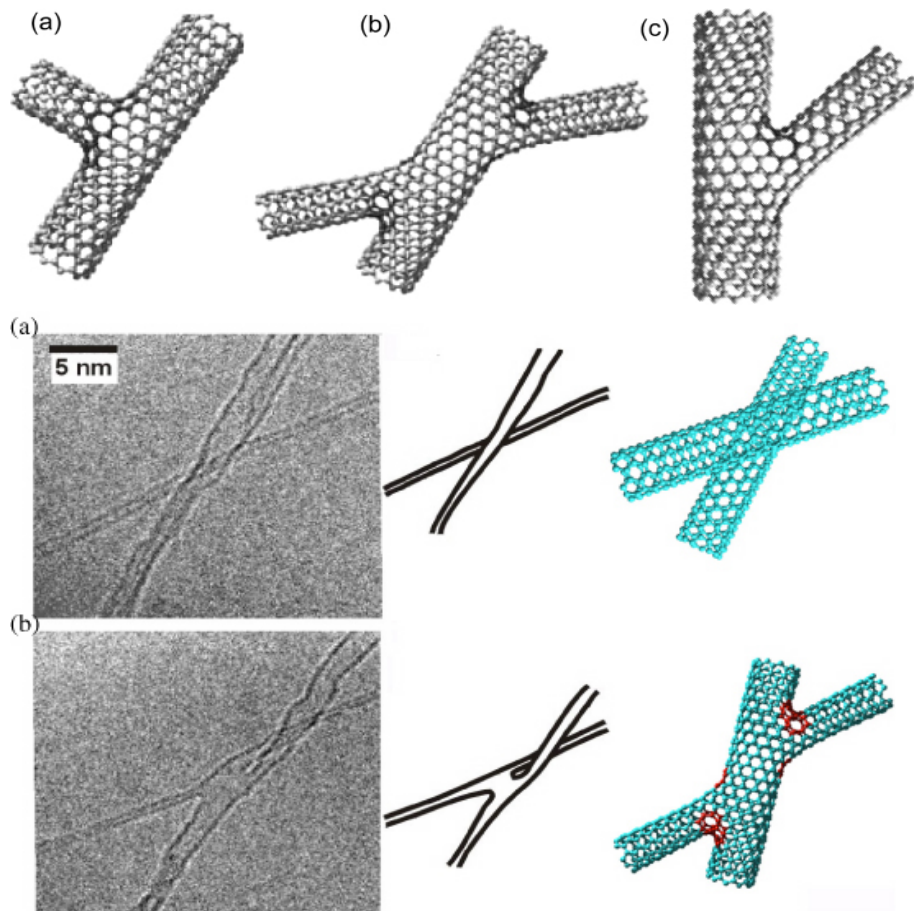
Puettavan elektroniikan aikakaudella puhelimet ehkä taipuvat halutessa elintarviketurvallisuusviraston asialle ja rannerenkaiksi silloin kun eivät ole käytössä, kuten Nokia Morph -konseptipuhelin (Hynninen 2008) ja ehkäpä vaatteet vaihtavat väriä nappia painamalla, tai mahdollisesti käyttäjänsä mielialan mukaan (Brosseau 2011). Tekstiileihin on kudottu tai painettu johtimet rakenteeseen ja elektroniikka on tullut yhä lähemmäs käyttäjänsä ihoa ja arkipäivää. Implantoitu ei-lääketieteellinen tekniikka ehkä tekee tuloaan, käyttöliittymä siirtyy aivoihin tai ainakin ihon pintaan. Takki soittaa snoukkamusiikkia kun tunnistaa käyttäjän laskettelevan ja vaihtaa kappaleen savuiseen jazziin kun havaitsee siirtymän sisätiloihin kaakaolle (Brosseau 2011). Puhumattakaan sotilas- ja turvallisuustekniikan mahdollisuuksista, melkein vain taivas on rajana. Luonnollisesti elektroniikan nopean kehityksen edessä saattaa herätä sama kysymys kuin muidenkin teknologioiden: Onko tämä enää turvallista? Pitäisikö tätä säädellä? Sekin on kysymys, johon tiedemaailman tulee ottaa kantaa.

Kuitenkin elektroniikan evolvoituminen seuraavalle tasolle, nanoelektroniikaksi, ei ole mahdollista pelkästään vanhojen piipohjaisiin materiaaleihin perustuvan arkkitehtuurin ja komponenttiasjattelyn pohjalta. Integroitu elektroniikka tarkoittaa vieläkin yksittäisiä piimateriaalille rakennettuja integroituja kokonaisuuksia, mutta toiminnallisen piirin tuottamiseen mikään niistä ei yksinään riitä. Edelleen integroidut komponentit liitetään yhteen muiden komponenttien kanssa piirilevyille. Visionäärit ovat odottaneet pelkästään integroiduista piiristä tai piirilevystä koostuvaa kokonaisuutta ainakin kymmenen vuotta, konseptiesimerkkejä kuvassa 25. Hiilinanoputkella on sikäli mielenkiintoinen ominaisuus, että se voidaan kasvattaa haarautumaan, jolloin syntyy luonnollinen Y-, T- tai X-liitos, katso kuva 26. Luonnollisen liitoksen etu on, ettei yksittäisiä nanoputkia tarvitse manipuloida työläästi paikoilleen yksi kerrallaan, vaan ne kasvavat CVD – menetelmällä parametreja vaihtaen, kuten suoratkin hiilinanoputket. Riittävän kehittyneillä kasvatusmenetelmillä voisi olla mahdollista kasvattaa esimerkiksi piialustalle kokonaisia piirejä pelkästään hiilimateriaalista kasvatusolosuhteita muuttaen. Jopa eri tyyppisten putkien kasvattaminen peräkkäin voisi olla mahdollista. Tällaisella nanoelektroniikkapiirillä voitaisiin saavuttaa merkittäviä etuja ballistisen johtavuuden, resistiivisen kuumenemisen puuttumisen ja paremman lämmönhallinnan kannalta. Merkittävää olisi myös tämänkaltaisen laitteen pieni tehontarve, pieni koko ja kvanttimekaniikan ilmiöiden mahdollinen hyödyntäminen. (Bandaru, 2007)





**Kuva 25.** Hiilipohjaiseen elektroniikkaan liittyviä konsepteja. Vasemmalla lämmönhallinnan tehostaminen hiilinanoputkikerroksilla monikerroksissa piirilevyissä (Thermal Management); oikealla hiilinanoputki-grafeeni –rakenne (Dimitrakakis et al 2009), joka mahdollistaa kolmiulotteisten komponenttien rakentamisen nanokoossa.



**Kuva 26.** Yllä havainenkuva erilaisista luonnollisista hiilinanoputkiliitoksista: a) T-liitos, b) X-liitos ja c) Y-liitos (Scarcelli et al 2012). Alla kasvatetun X-liitoksen (b) ja ristiin aseteltujen hiilinanoputkien (a) ero (Terronen & Terrones 2003).

Hiilimateriaalin läpimurto näyttää elektroniikassa väistämättömältä. Tämänhetkinen trendi näyttäisi osoittavan esimerkiksi energiantuotannon osalta hajautetun mallin suuntaan. Sekä pienet että suuret, paikalliset ja globaalit toimijat tuovat markkinoille päivältä enemmän pieniä ratkaisuja suureen energiantuotannon periaatteelliseen ja ekologiseen ongelmaan. Elektroniikkateollisuus vastaa tuottamalla hajautettuja, arkipäivään ja taustaan huomaamattomasti sulautuvia ratkaisuja, kuten sisutukseen sopivat aurinkopaneelit (VTT 2015) tai kineettistä energiaa varastoivat lenkkikengät (Coxworth 2011) (Garvey 2010). Hiilipohjaisten materiaalien käyttämisen suurin etu edellisten kaltaisissa sovelluksissa on taipuisuus, muokattavuus ja keveys.

Maailman jatkuvasti kasvavaa energiantarvetta voidaan lähteä ratkomaan pääasiallisesti kahdella tavalla: entistä tehokkaammilla keskitetyillä energiantuotantomuodoilla tai hajautetulla pientuotantomallilla, jossa energia tuotetaan enimmäkseen sen kulutuspaikan läheisyydessä. Elektroniikan alalla on eräs läpi kentän ulottuva tema, joka koskee sekä suuria teollisuuslaitoksia että jokaista mikroelektroniikan komponenttia, nimittäin hukkalämpö ja sen hallinta.

Piirin resistiivinen kuormitus aiheuttaa komponenttien kuumenemista ja lähestulkoon kaikkien elektronisten laitteiden kohdalla lämmön johtaminen pois komponenteista pitää suunnitella ja toteuttaa kotelossa, jossa ei ole yhtään ylimääräistä kuutiosenttiä. Yleisesti ottaen voidaan ajatella komponenttien suorituskyvyn laskevan lineaarisesti resistiivisen kuumenemisen seurauksena, kunnes saavutetaan piste jossa komponentti ei toimi enää lainkaan. Tätä taustaa vasten on hyödyllistä peilata ajatusta, jossa hukkalämpö otetaan talteen laitteen komponenteista vaikkapa koteloinnilla ja samalla tuotetaan osa laitteen käyttämästä energiasta lokaalisti. Teollisuusmittakaavassa on paljon sellaisia sensoreita, joiden sijaintipaikassa vallitsee korkea ympäristön lämpötila. Se on paitsi haitallista anturin toiminnalle, myös käyttämätön resurssi kyseisen komponentin energiankäytön kannalta. Miljoonia kilometrejä virtajohtoa ja järkyttävän kokoinen kasa paristoja voitaisiin säästää hallitsemalla päivittäisiä energiavirtoja tarkemmin.

Termosähköinen elementti on yksi mielenkiintoinen sovellus, jota voitaisiin hyödyntää elektroniikan jäähdytyksessä, hajautetussa energiantuotannossa ja suojaavassa koteloinnissa. Lämpösähköinen reaktio, jossa termosähköisessä materiaalissa syntyy heikko sähkövirta lämpötilaeron seurauksena, voisi olla yksi pieni ratkaisu hyvin suureen ongelmaan. Mutta jos tarpeeksi pieniä ratkaisuja kootaan pinoon, ennen pitkää pino on yhtä suuri kuin maailman energian tuotannon ongelma.

## LÄHTEET

### Kirjallisuus ja verkkoaineistot:

Bandaru, P. R. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures. Journal of Nanoscience and Nanotechnology vol 7 nro 3 (2007) 1 – 29. American Scientific Publishers. Saatavissa (viitattu 29.9.2015):

[http://maeresearch.ucsd.edu/bandaru/Publications\\_files/JNN\\_CNT%20review.pdf](http://maeresearch.ucsd.edu/bandaru/Publications_files/JNN_CNT%20review.pdf)

Blinic, R; Arcon, D; Umek, P; Apih, T; Milia, F; Rode, A. V. Carbon nanofoam as a potential hydrogen storage material. Physica status solidi (b) 11 (2007) 4308-4210.

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Saatavissa (viitattu 19.5.2015):

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.200776149/abstract>

Brosseau, C. Emerging technologies of elastic carbon nanoelectronics: a review. Surface coatings and technology 11 (2011) 753 – 758. Research Gate. Saatavissa (viitattu 28.4.2015):

[http://www.researchgate.net/publication/251539723\\_Emerging\\_technologies\\_of\\_plastic\\_carbon\\_nanoelectronics\\_A\\_review](http://www.researchgate.net/publication/251539723_Emerging_technologies_of_plastic_carbon_nanoelectronics_A_review)

Cao, W. Synthesis of nanomaterial by high energy ball-milling. Understanding nano (WWW). Saatavissa (viitattu 19.5.2015):

<http://www.understandingnano.com/nanomaterial-synthesis-ball-milling.html>

Cheng, Q; Tang, J; Shinya, N; Qin, L-C. Polyaniline modified graphene and carbon nanotube composite electrode for asymmetric supercapacitors of high energy density.

Journal of Power Sources 241 (2013) 423-428. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu

28.4.2015): [www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour)

Coxworth, Ben. In-shoe device harvests energy created by walking. Gizmag Online, August 25 2011. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): <http://www.gizmag.com/in-shoe-energy-harvester/19623/>

Dey, A; Prakash Bajpai, O; Sikder, A. K.; Chattopadhyay, S. Recent advances in CNT/graphene based thermoelectric polymer nanocomposite: a Proficient move towards waste energy harvesting. Renewable and Sustainable Energy Reviews 53 (2016) 653-

671. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 3.11.2015): [http://ac.els-](http://ac.els-cdn.com/libproxy.tut.fi/S1364032115009739/1-s2.0-S1364032115009739-main.pdf?_tid=43e31f26-8469-11e5-8df0-00000aacb360&acdnat=1446802515_dd752439c8b08dbaacd26eb887e47d8d)

[cdn.com/libproxy.tut.fi/S1364032115009739/1-s2.0-S1364032115009739-](http://ac.els-cdn.com/libproxy.tut.fi/S1364032115009739/1-s2.0-S1364032115009739-main.pdf?_tid=43e31f26-8469-11e5-8df0-00000aacb360&acdnat=1446802515_dd752439c8b08dbaacd26eb887e47d8d)

[main.pdf?\\_tid=43e31f26-8469-11e5-8df0-](http://ac.els-cdn.com/libproxy.tut.fi/S1364032115009739/1-s2.0-S1364032115009739-main.pdf?_tid=43e31f26-8469-11e5-8df0-00000aacb360&acdnat=1446802515_dd752439c8b08dbaacd26eb887e47d8d)

[00000aacb360&acdnat=1446802515\\_dd752439c8b08dbaacd26eb887e47d8d](http://ac.els-cdn.com/libproxy.tut.fi/S1364032115009739/1-s2.0-S1364032115009739-main.pdf?_tid=43e31f26-8469-11e5-8df0-00000aacb360&acdnat=1446802515_dd752439c8b08dbaacd26eb887e47d8d)

Ding, H; Feng, T; Chen, Y; Sun, Z. Field emission properties of carbon nanotubes in stretchable polydimethylsiloxane matrix. *Applied Surface Science* 258 (2012) 5191-5194. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)

Falcao, E. H. L & Wudl, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82 (2007) 524-531. Society of Chemical Industry. Saatavissa (viitattu 19.5.2015):  
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.1693/abstract>

Fam, D.W.H; Palaniappan, A; Tok, A.I.Y; Liedberg, B; Moochala, S.M. A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors. *Sensors and Actuators B* 157 (2011) 1-7. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): [www.elsevier.com/locate/snb](http://www.elsevier.com/locate/snb)

Garvey, Jude. Piezoelectric generator creates power from shoes. *Gizmag Online* April 29 2010. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): <http://www.gizmag.com/piezoelectric-generator-shoes/14945/>

Google Glasses. Wikipedia, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 3.11.2015):  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Google\\_Glass](http://en.wikipedia.org/wiki/Google_Glass)

Grady, B. Carbon nanotube-polymer composites: manufacture, properties, and applications. John Wiley & Sons, Inc, 2011.

Haneda, K; Yoshino, S; Ofuji, T; Miyake, T; Nishizawa, M. Sheet-shaped biofuel cell constructed from enzyme-modified nanoengineered carbon fabric. *Electrochimica Acta* 82 (2012) 175-178. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 28.4.2015):  
[www.elsevier.com/locate/electacta](http://www.elsevier.com/locate/electacta)

He, H. Y. & Pan, B. C. Electronic structures and Raman features of a carbon nanobud. *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 20822-20826. American Chemical Society. Saatavissa (viitattu 19.5.2015): <http://onlinelibrary.wiley.com>

He, P; Oncescu, V; Lee, S; Choi, I; Erickson, D. Label-free electrochemical monitoring of vasopressin in aptamer-based microfluidic biosensors. *Analytica Chimica Acta* 759 (2013) 74-80. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 28.4.2015):  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267012015607>

Hofmann, P. Solid State Physics: an Introduction. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2008.

Hone, J. Carbon Nanotubes: Thermal Properties. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker, Inc, 2004. Saatavissa (viitattu 29.9.2015):  
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=0697DE91C254872986F071A103DEDA9E?doi=10.1.1.476.9507&rep=rep1&type=pdf>

Hu, R; Cola, B. A.; Haram, N; Barisci, J. N; Lee, S; Stoughton, S; Wallace, G; Too, C; Thomas, M; Gestos, A; dela Cruz, M. E.; Ferraris, J. P; Zakhidov, A. A.; Baughman, R, H. Harvesting waste thermal energy using a carbon-nanotube-based thermoelectrochemical cell. *Nano Letters* 10 (2010) 838-846. American Chemical Society. Saatavissa (viitattu 3.11.2015): [pubs.acs.org/NanoLett](http://pubs.acs.org/NanoLett)

Hynninen, T. Nokia Morph. Mobiiliblogi 13.3.2008, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 5.5.2015): <http://www.mobiiliblogi.com/2008/03/13/nokia-morph-konseptipuhelin/>

Hövding. Airbag for cyclists, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 3.11.2015): <http://www.hovding.com/>

Ijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, vol. 354, Nov. 7 (1991) p.56-58. Saatavissa (viitattu 11.6.2015): <http://www.nature.com/nature/journal/v354/n6348/abs/354056a0.html>

Jacobs, C.B; Peairs, J & Venton, B. J. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. *Analytica Chimica Acta* 662 (2010) 105-127. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): [www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

Lv, P; Zhang, P; Feng, Y; Li, Y; Feng, W. High-performance electrochemical capacitors using electrodeposited MnO<sub>2</sub> on carbon nanotube array grown on carbon fabric. *Electrochimica Acta* 78 (2012) 515-523. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): [www.elsevier.com/locate/electacta](http://www.elsevier.com/locate/electacta)

Martín-González, M; Caballero-Calero, O; Díaz-Chao, P. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24 (2013) 288-305. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 3.11.2015): [http://ac.els-cdn.com.libproxy.tut.fi/S1364032113001676/1-s2.0-S1364032113001676-main.pdf?\\_tid=13e96f2c-846a-11e5-b96c-00000aab0f26&acdnat=1446802864\\_2edc023d1029c8262e9bdc5036e3e059](http://ac.els-cdn.com.libproxy.tut.fi/S1364032113001676/1-s2.0-S1364032113001676-main.pdf?_tid=13e96f2c-846a-11e5-b96c-00000aab0f26&acdnat=1446802864_2edc023d1029c8262e9bdc5036e3e059)

Mooren laki, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 5.5.2015): <http://www.moorelaw.org>

Noce, R. D; Eugénio, S; Silva, T. M; Carmezin, M. J; Montemor, M. F. Alfa-Co(OH)<sub>2</sub>/carbon nanofoam composite as electrochemical capacitor electrode operating at 2 V in aqueous medium. *Journal of Power Sources* 288 (2015) 234-242. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 19.5.2015): [www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour)

Park, E.P; Park, I-S; Neupane, M.P; Bae, T-S; Lee, M-H. Effects of a carbon nanotube-collagen coating on a titanium surface on osteoblast growth. *Applied Surface Science* 292 (2014) 828-836. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)

Poole, C. P. & Owens, F. J. Introduction to Nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003.

Ruoff, R. S & Lorents, D. C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. Carbon vol. 33 nro. 7 (1995) 925-930. Elsevier Science Ltd. Saatavissa (viitattu 29.9.2015): <http://bucky-central.me.utexas.edu/RuoffsPDFs/60.pdf>

Scansen, D. Thermoelectric Energy Harvesting, verkkoaineisto. Digi-Key Electronics, Article library 26.10.2011. Saatavissa (viitattu 3.11.2015): <http://www.digikey.com/en/articles/techzone/2011/oct/thermoelectric-energy-harvesting>

Shim, J. S; Ahn, C. H. Optical immunosensor using carbon nanotubes coated with a photovoltaic polymer. Biosensors and Bioelectronics 34 (2012) 208-214. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): [www.elsevier.com/locate/bios](http://www.elsevier.com/locate/bios)

Snyder, J. Small thermoelectric generators. Electrochemical Society Interface, fall (2008). Saatavissa (viitattu 5.6.2015): [http://www.electrochem.org/dl/interface/fal/fal08/fal08\\_p54-56.pdf](http://www.electrochem.org/dl/interface/fal/fal08/fal08_p54-56.pdf)

Srivastava, D; Wei, C & Cho, K. Nanomechanics of Carbon Nanotubes and Composites. Applied Mechanical Research 56 (2003) no 2 215-230. American Society of Mechanical Engineers. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): <http://www.ssunanotrainig.org/wp-content/uploads/2011/12/Nanomechanics-of-carbon-nanotubes-and-composites.pdf>

VTT. Taipuisat aurinkopaneelit osaksi sisustusta, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 5.5.2015): <http://www.vtt.fi/medialle/uutiset/kuvioidut-taipuisat-aurinkopaneelit-osaksi-sisustusta-ja-esineiden-ulkon%C3%A4k%C3%B6%C3%A4>

Welna, D; Qu, I; Taylor, B. E; Dai, L; Durstock, M. F. Vertically aligned carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources 196 (2011) 1455-1460. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): [www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour)

Wu, X. & Zeng, X. C. First principles study of a carbon nanobud. ACS Nano 7 (2008) 1459-1465. American Chemical Society. Saatavissa (viitattu 5.5.2015): <http://onlinelibrary.wiley.com>

Yee, S. K; Malen, J; Majumbar, A; Segalman, R. A. Thermoelectricity in fullerene-metal heterojunctions. Nano Letters 11 (2011) 4089-4094. American Chemical Society. Saatavissa (Viitattu 5.6.2015): <http://pubs.acs.org.libproxy.tut.fi/doi/pdf/10.1021/nl2014839>

Yu, K; Lee, Y. M; Kim, J; Kim, G; Kang, H; Park, B; Kahng, Y. h; Kwon, K; Lee, S; Lee, B.H; Kim, J; Park H.I; Kim, S. O; Lee, K. Semiconducting polymers with nanocrystallites interconnected via boron-doped carbon nanotubes. Nano Letters 14 (2014) 7100-7106. American Chemical Society. Saatavissa (viitattu 28.4.2015): [dx.doi.org/10.1021/nl503574h](http://dx.doi.org/10.1021/nl503574h) | Nano Lett. 2014, 14, 7100–7106

Yu, T. G; Oh, M; Hu, L; Hyun, S. Enhancement of electrochemical performance of textile based supercapacitor using mechanical pre-straining. *Journal of Power Sources* 244 (2013) 783-791. Elsevier Ltd. Saatavissa (viitattu 28.4.2015):  
[www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour)

Zu, M; Li, Q; Wang, G; Byun, J-H; Chou, T-W. Carbon nanotube fiber based stretchable conductor. *Advanced Functional Materials* 23 (2013) 789-793. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Saatavissa (viitattu 28.4.2015):  
<http://onlinelibrary.wiley.com>

### **Kuvalähteet:**

Anthony, S. Killing silicon: Inside IBM's carbon nanotube computer chip lab. *Extremetech*, February 5 (2013), verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 13.10.2015):  
<http://www.extremetech.com/extreme/147596-killing-silicon-inside-ibms-carbon-nanotube-computer-chip-lab>

Cao, W. Synthesis of nanomaterial by high energy ball-milling. *Understanding nano*, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 19.5.2015):  
<http://www.understandingnano.com/nanomaterial-synthesis-ball-milling.html>

Carbon nanobud, wikipedia, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 22.6.2015):  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_nanobud](https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanobud)

Chemical elements: Carbon. *Chemicool*, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 6.11.2015):  
<http://www.chemicool.com/elements/carbon.html>

ChrisKnight. My hat, it's full of stars!, verkkoaineisto. *Instructables*. Saatavissa (viitattu 3.11.2015): <http://www.instructables.com/id/My-hat-its-full-of-stars/>

Cuenat, A. Nanostructured thermoelectrics, verkkoaineisto. *New Physical Laboratory, Research* 7.10.2015. Saatavissa (viitattu 3.11.2015): <http://www.npl.co.uk/science-technology/electrochemistry/research/nanostructured-thermoelectrics>

Dimitrakakis, G; Froudakis, G & Tyliaakis, E. Designing novel carbon nanostructures for hydrogen storage, verkkoaineisto. *SPIE Newsroom* March 8 (2009). Saatavissa (viitattu 14.10.2015): <http://spie.org/x33929.xml>

Eastman, M. Materials World Modules, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 12.10.2015): [http://materialsworld.utep.edu/Modules/Composite/Morehouse%20Composites/MoreHouse%20Composites\\_files/image102.gif](http://materialsworld.utep.edu/Modules/Composite/Morehouse%20Composites/MoreHouse%20Composites_files/image102.gif)

Fullerenes: identification of isomers based on nuclear magnetic resonance spectra, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 22.6.2015): <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/fullerenes-identification-of-isomers-based-on-nuclear-magnetic-resonance-spectra-part-1-nanotechnology/>

Ghoushary, V & Gupta, A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. Intech Open August 17 (2011). Saatavissa (viitattu 13.10.2015): <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>

Google Glasses. Wikipedia, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 3.11.2015): [https://en.wikipedia.org/wiki/Google\\_Glass](https://en.wikipedia.org/wiki/Google_Glass)

Harris, P. J. F. Carbon nanotube composites. International Material Reviews vol 49 nro 1 (2004) 31 – 43. ASM International. Saatavissa (viitattu 14.10.2015): <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.362.619&rep=rep1&type=pdf>

Helping Carbon Nanotubes Get Into Shape, verkkoaineisto. Blogspan (2007). Saatavissa (viitattu 12.10.2015): <http://www.blogspan.org/blogs/permalinks/6-2007/helping-carbon-nanotubes-get-into-shape.html>

Hoffner, R. What comes after silicon? TVtechnology March 6 (2012), verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 13.10.2015): <http://www.tvtechnology.com/opinions/0004/what-comes-after-silicon/212156>

Huyen, D. Carbon Nanotubes and Semiconducting Polymer Nanocomposites. Intech Open July 20 (2011). Saatavissa (viitattu 14.10.2015): <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/carbon-nanotubes-and-semiconducting-polymer-nanocomposites>

Hövding. Airbag for cyclists, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 3.11.2015): <http://www.hovding.com/>

Kumar, M. Carbon nanotube synthesis and growth mechanism. Intech Open July 20 (2011). Saatavissa (viitattu 14.10.2015): <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/carbon-nanotube-synthesis-and-growth-mechanism>

Mensan historia, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 22.6.2015): <https://www.mensa.ch/history>



Molecular expressions – Optical microscopy primer: physics of light and color, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 11.6.2015):

<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/lasers/diodelasers/index.html>

Mootee, I. The future of wearables?, verkkoaineisto. Innovation Playground 5.8.2013. Saatavissa (viitattu 3.11.2015):

[http://mootee.typepad.com/innovation\\_playground/product-innovation/](http://mootee.typepad.com/innovation_playground/product-innovation/)

Nanoletters. Toward carbon nanotube artificial muscle and actuators, verkkoaineisto. Next Big Future, Nanoletters 4.12.2011. Saatavissa (viitattu 3.11.2015):

<http://nextbigfuture.com/2011/12/toward-carbon-nanotube-artificial.html>

Nanoscience. Swiss Nanoscience Institute, picture gallery, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 14.10.2015):

[http://www.nanoscience.ch/nccr/nanoscience/pictures/gallery\\_01/gallery\\_01\\_03](http://www.nanoscience.ch/nccr/nanoscience/pictures/gallery_01/gallery_01_03)

Natalina. Fiber optic dress, verkkoaineisto. Instructables. Saatavissa (viitattu 3.11.2015): <http://www.instructables.com/id/Fiber-Optic-Dress/>

Pervaiz, H. University of Tokio brings computing power in clothes, verkkoaineisto. Traped Zone 29.6.2015. Saatavissa (viitattu 3.11.2015):

<http://trapedzone.com/2015/06/29/university-tokyo-wearable-computing/>

Polymer structure. Materials and processes, NDT Resource center, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 13.10.2015): [https://www.nde-](https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/polymer.htm)

[ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/polymer.htm](https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/polymer.htm)

Reilly, R. Carbon nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine. J Nucl Med, vol. 48 no. 7, July (2007), 1039-1042. Saatavissa (viitattu 22.6.2015): <http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039/F1.expansion.html>

Scansen, D. Thermoelectric Energy Harvesting, verkkoaineisto. Digi-Key Electronics, Article library 26.10.2011. Saatavissa (viitattu 3.11.2015):

<http://www.digikey.com/en/articles/techzone/2011/oct/thermoelectric-energy-harvesting>

Scarselli, M; Castrucci, P & De Crescenzi, M. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. Journal of Physics: Condensed Matter vol 24 nro 31 (2012). Saatavissa (viitattu 14.10.2015): <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/24/31/313202>

Shang, C; Zhao, J; Wang, X; Zia, H & Kang, H. Electric field-dependent conductivity achieved for carbon nanotube introduced ZnO matrix. RSC Advances 5 (2015) 16993 - 16999. Royal Society of Chemistry. Saatavissa (viitattu 13.10.2015):

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c4ra15069d#!divAbstract>

Specialty composites. TDA Research, Electronic materials, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 13.10.2015): <http://www.tda.com/eMatls/composites.htm>

Structures of carbon nanotubes. Wikipedia commons, verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 11.6.2015):  
[http://commons.wikipedia.org/wiki/File:Structures\\_of\\_Carbon\\_Nanotubes.png](http://commons.wikipedia.org/wiki/File:Structures_of_Carbon_Nanotubes.png).

Sun, D-M; Timmermans, M. Y; Tian, Y; Nasibulin, A. G; Kauppinen, E. I; Kishimoto, S; Mizutani, T & Ohno, Y. Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuit. Nature Nanotechnology 6 (2011) 165 – 161. Saatavissa (viitattu 13.10.2015):  
<http://www.nature.com/nnano/journal/v6/n3/pdf/nnano.2011.1.pdf>

Thermal Management for Multiprocessor SoC and 3D IC, verkkoaineisto. Reconfigurable Computer Systems Lab. Saatavissa (viitattu 14.10.2015):  
<http://www.ece.ust.hk/~eeweiz/projects.html>

Terrones, H. & Terrones, M. Curved Nanostructured Materials. New Journal of physics 5 (2003) 126. IOP Science. Saatavissa (viitattu 12.10.2015):  
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/5/1/126/fulltext/>

Whitwam, R. Carbon nanotubes could create the world's strongest synthetic material. Geek Science!, July 12 (2013), verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 12.10.2015):  
<http://www.geek.com/science/carbon-nanotubes-could-create-the-worlds-strongest-synthetic-materials-1561966/>

Wilson, R. Nanotubes are a girl's best friend. Bite Point (2010), verkkoaineisto. Saatavissa (viitattu 11.6.2015):  
[http://rickwilsondmd.typepad.com/rick\\_wilson\\_dmds\\_blog/science/](http://rickwilsondmd.typepad.com/rick_wilson_dmds_blog/science/)